



Nouvelle stratégie d'extraction et de purification de l'hydrazine N_2H_4 de grade spatial via le procédé Raschig : synthèse, modélisations cinétiques, équilibres entre phases et schémas de procédé

Clelia Betton

► To cite this version:

Clelia Betton. Nouvelle stratégie d'extraction et de purification de l'hydrazine N_2H_4 de grade spatial via le procédé Raschig : synthèse, modélisations cinétiques, équilibres entre phases et schémas de procédé. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10366 . tel-01344132

HAL Id: tel-01344132

<https://theses.hal.science/tel-01344132>

Submitted on 11 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 366 – 2014

Année 2014

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

École doctorale de chimie 206

Pour l'obtention

du DIPLÔME DE DOCTORAT

Spécialité chimie

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée et soutenue le 18 décembre 2014

par

Clélia BETTON

**Nouvelle stratégie d'extraction et de purification de l'hydrazine
 N_2H_4 de grade spatial via le procédé de Raschig : synthèse,
modélisations cinétiques, équilibres entre phases et schémas de
procédés**

Directeur de thèse : M. Henri Delalu, directeur de recherche CNRS, UCBL

Co-encadrante Mme Anne-Julie Bougrine, maître de conférences, UCBL

Président de jury : M. Daniel Bianchi, Professeur Émérite IRCELYON, UCBL

Rapporteurs : M. Charles Kappeinstein, professeur Émérite, Université de Poitiers et
M. Michel Ferriol, professeur, Université de Lorraine

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés (LHCEP) de l'Université Claude Bernard Lyon 1 dans le cadre d'une bourse doctorale CIBLE de la Région Rhône-Alpes. Ce travail a été effectué sous la co-direction de Henri DELALU, Directeur de Recherche CNRS et de l'unité, et d'Anne-Julie BOUGRINE, Maître de Conférences de l'Université Claude Bernard Lyon 1.

J'adresse mes premiers remerciements à Monsieur Henri DELALU. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma sincère reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, pour ses conseils prodigués tout au long de cette étude et pour la liberté d'action qu'il m'a accordée à chaque étape pendant toutes ces années de thèse.

Je tiens aussi à remercier Madame Anne-Julie BOUGRINE pour sa disponibilité, pour son soutien constant, pour l'aide qu'elle n'a cessée de m'apporter et pour m'avoir fait bénéficier de son expérience au sein de l'équipe thermodynamique.

Monsieur le Professeur Michel FERRIOL, de l'Université de Metz et Monsieur le Professeur Charles KAPPENSTEIN, de l'Université de Poitiers, m'ont fait la faveur de consacrer une partie de leur temps pour juger ce mémoire. Qu'ils soient assurés de ma gratitude et de mes remerciements les plus respectueux.

Je suis également très sensible à l'honneur que me fait Monsieur Daniel BIANCHI, Professeur Emérite à IRCELYON, en acceptant la présidence de mon jury de thèse.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur Guy JACOB, Directeur Adjoint du laboratoire et Expert scientifique à Safran Herakles pour son encouragement et d'avoir bien voulu participer à ce jury malgré ses nombreuses obligations.

Je tiens à saluer plus globalement toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à créer une ambiance de travail agréable tout en prenant du temps pour apporter leur aide quand elle était nécessaire et c'est en sincère amitié que je remercie tous mes collègues du laboratoire.

Je remercie sincèrement tous mes amis de l'ENSCCF pour toutes ses soirées, week-ends et vacances inoubliables qu'on a passés ensemble, ainsi que tous les membres de la troupe IMPROFUSION qui m'ont permis de décompresser après des journées difficiles.

Enfin, je ne saurais conclure mes remerciements sans exprimer ma profonde reconnaissance et mon affection à mes parents et ma famille pour l'amour qu'ils m'ont donné, leur soutien permanent et leur patience, même à distance, tout au long de ma thèse. Ce que je leur dois dépasse de loin ce que les mots pourraient dire.

Résumé

Ce travail, effectué dans le cadre d'un financement CIBLE-Région Rhône-Alpes, en partenariat avec le groupe HERAKLES-SAFRAN, a pour objectif la mise au point d'un nouveau procédé d'extraction et de purification de l'hydrazine N_2H_4 , pour des applications spatiales. Ce monergol se doit d'être de très haute pureté, avec une composition massique supérieure à 99,5 % en hydrazine et un taux en carbone inférieur à 30 ppm.

La première partie de cette étude nous a permis d'identifier les réactions de formation et de dégradation en vue d'établir un modèle cinétique global et de déterminer les paramètres directeurs de la synthèse. La connaissance des compositions des liqueurs réactionnelles fonction des conditions opératoires de la synthèse, nous a permis de positionner, au sortir des réacteurs, le point de mélange global dans les diagrammes de phases ternaires et quaternaires en vue de définir les conditions optimales d'extraction.

La seconde partie concerne l'étude thermodynamique détaillée de la nouvelle voie d'extraction, qui consiste, non pas à extraire l'ammoniac en excès du milieu réactionnel mais à le maintenir, in situ, pour extraire l'hydrazine lors de la démixtion liquide-liquide par effet de solvant. L'objectif, in fine, est d'obtenir une phase ammoniacale quasi-anhydre, de manière à éliminer les multiples distillations et opérations complexes d'extraction et de purification rencontrées dans le procédé traditionnel. Cette nouvelle stratégie repose sur l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état liquide, dans les systèmes ternaire H_2O-NH_3-NaOH et quaternaire $H_2O-N_2H_4-NH_3-NaOH$ sous une pression comprise entre 15 et 20 bar.

La dernière partie aborde le volet génie des procédés. L'exploitation pertinente du modèle cinétique et des diagrammes de phases impliqués nous a permis de déterminer les conditions optimales de synthèse et d'isolement, de calculer la composition des flux de matière au sortir de chaque opération unitaire et de les comparer aux procédés industriels antérieurs. Les schémas de procédé correspondant à chaque option ont ainsi été établis et analysés au niveau coût, sécurité et spécifications du produit utile obtenu.

Résumé

Hydrazine, ammoniac, monochloramine, voie Raschig, cinétique, diagramme de phases, extraction, schéma de procédé.

Intitulé et adresse du laboratoire

Laboratoire Hydrazines et Composés Energétiques Polyazotés
(UMR CNRS 5278)

Laboratoire commun UCBL/CNRS/CNES/Safran-Herakles

Bâtiment Berthollet, 3e étage

22 avenue Gaston Berger

F-69622 VILLEURBANNE Cedex

France

Contact : +33 (0)4 72 44 84 00

Fax : +33 (0)4 72 43 12 91

Sommaire

Introduction 12

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Applications de l'hydrazine N_2H_4	21
1.1. Dans le domaine aérospatial	21
1.1.1. Historique	21
1.1.2. Applications en tant que monergol	22
1.1.3. Applications en tant que biergol	23
1.2. Dans le domaine des piles à combustible	23
1.3. Dans le domaine pharmaceutique	25
1.4. Dans le domaine des pesticides	26
1.5. Dans le domaine métallurgique	26
2. Voies de synthèse de N_2H_4	27
2.1. A partir de composés possédant une liaison Azote-Azote	27
2.1.1. A partir de semicarbazide	27
2.1.2. A partir d'oxyde d'azote	27
2.2. A partir de sels d'hydrazinium	28
2.3. A partir d'ammoniac	28
2.3.1. Procédé Raschig	28
2.3.2. Procédé cétazine	30
2.3.3. Procédé peroxyde	31
2.4. Procédé à l'urée	33
2.5. Comparatif des voies de synthèse	34
3. Méthodes d'extraction de N_2H_4 à partir d'hydrate d'hydrazine	35
3.1. Par distillation	35
3.1.1. Par distillation sans fluide auxiliaire	35
3.1.2. Par distillation azéotropique avec fluide d'entraînement	36
3.2. Par réaction chimique	37
3.3. Par séparation membranaire	38
3.4. Par résine échangeuse d'ions	38
3.5. Par cristallisation fractionnée	38
3.6. Choix de la méthode de purification	39

Chapitre II : Produits chimiques et méthodes analytiques

1. Produits chimiques utilisés	43
2. Méthodes analytiques et de caractérisation	43
2.1. Méthodes chimiques	44
2.1.1. Dosage acido-basique	45
2.1.2. Dosages iodométriques	45
2.1.2.1. Par l'ion iodate	46
2.1.2.2. Dosage par I_2	47
2.2. Méthodes spectrophotométriques UV-Visible	48
2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)	51

Chapitre III : Synthèse de l'hydrazine N_2H_4

1. Analyse des différentes réactions intervenant dans le procédé	55
1.1. Réactions de formation et de dégradation de NH_2Cl	55
1.2. Réactions de formation et de dégradation de l'hydrazine N_2H_4	60
2. Modélisation cinétique	62
2.1. Formulation du modèle	62
2.2. Protocole expérimental et validation du modèle	63
2.2.1. Synthèse stœchiométrique de NH_2Cl	63
2.2.2. Synthèse de l'hydrazine N_2H_4	65
2.3. Validation	66
3. Optimisation des conditions de synthèse de l'hydrazine	67
3.1. Etude de l'influence des différents paramètres	67
3.1.1. Température du réacteur de synthèse	67
3.1.2. pH final du mélange réactionnel	69
3.1.3. Rapport R des concentrations molaires initiales en réactifs	70
3.2. Conditions optimales de synthèse de N_2H_4 par voie Raschig	71
3. Conclusion	71

Chapitre IV : Etudes des équilibres entre phase

1. Introduction	75
2. Propriétés des corps purs	76
2.1. Propriétés physico-chimiques	76
2.2. Propriétés thermodynamiques	77
2.3. Généralités sur les composés organiques volatils étudiés	77
2.3.1. Pression de vapeur saturante de NH_3	77
2.3.2. Pression de vapeur saturante de N_2H_4	79
2.3.3. Comparaison des pressions de vapeurs saturantes des hydrazines d'usage courant	80
3. Systèmes binaires limites solide-liquide et liquide-vapeur	82
3.1. Système binaire $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	82
3.1.1. Equilibres solide/liquide	82
3.1.2. Equilibres liquide/vapeur	84
3.2. Système binaire $\text{H}_2\text{O-N}_2\text{H}_4$	85
3.2.1. Equilibres solide/liquide	85
3.2.2. Equilibres liquide/vapeur	86
3.3. Système binaire solide-liquide $\text{NaOH-H}_2\text{O}$	88
3.4. Système binaire solide-liquide $\text{NH}_3\text{-NaOH}$	89
3.5. Système binaire solide-liquide $\text{N}_2\text{H}_4\text{-NaOH}$	89
4. Systèmes ternaires	90
4.1. Système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O-N}_2\text{H}_4\text{-NaOH}$	90
4.1.1. Etude bibliographique	90
4.1.2. Méthodes d'analyses	96
4.1.2.1 Analyse Thermique Isopléthique	96
4.1.2.1.1 Principe de la méthode	96
4.1.2.1.2 Dispositif expérimental	97
4.1.2.1.3 Mesure et exploitation	98
4.1.2.2 Détermination des compositions liquides invariants	101
4.1.3. Résultats expérimentaux et interprétations	101
4.1.3.1 Isotherme 10 °C	102
4.1.3.2 Isotherme 20 °C	104
4.1.3.3 Isotherme 40 °C	106
4.1.3.4 Diagramme polythermique isobare	108
4.2. Système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O-NH}_3\text{-NaOH}$	111
4.2.1. Etude bibliographique	112
4.2.2. Méthodes expérimentales d'analyse	115
4.2.2.1 Dispositif expérimental d'étude des équilibres sous pression	115
4.2.2.1.1 Partie autoclave	117

4.2.2.1.2	Contrôle agitation/température	118
4.2.2.2	Protocole expérimental	119
4.2.2.2.1	Préparation	119
4.2.2.2.2	Prélèvement des phases	119
4.2.2.3	Détermination du point critique de la courbe de démixtion	121
4.2.3.	Résultats et interprétations	124
4.2.3.1	Isotherme 75 °C	125
4.2.3.2	Isotherme 85 °C	127
4.2.3.3	Test de cohérence	129
4.2.4.	Conclusions	131
5.	Système quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$	132
6.	Conclusion	136

Chapitre V : Applications à l'extraction et schémas de procédé

1.	Procédé classique	139
2.	Définition du nouveau procédé	145
3.	Innovations	151

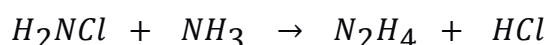
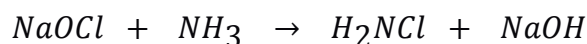
Conclusions	150
-------------	-----

Références bibliographiques	158
-----------------------------	-----

Introduction

Ce travail a pour objectif le développement d'un nouveau procédé de purification de l'hydrazine de très haute pureté (HPH : High Purity Hydrazine), N_2H_4 . Ce projet a été réalisé grâce à la participation de la Région Rhône-Alpes, sous la forme d'une bourse doctorale CIBLE 2011-2014.

L'hydrazine N_2H_4 peut être synthétisée par différents procédés. Dans cette étude, nous allons nous intéresser à la voie Raschig. Le schéma réactionnel de base est le suivant :



Ce procédé présente de nombreux avantages. Il s'agit d'une voie de synthèse sélective propre (chimie dans l'eau, sans solvant organique), des réactifs peu polluants et peu coûteux par rapport aux autres procédés de synthèse industriels. D'autre part, elle est flexible et peut-être conduite en batch comme en continu, ce qui est intéressant pour l'adapter aux fluctuations des marchés.

L'inconvénient majeur de ce procédé réside dans la mise en œuvre de réactifs en excès lors de la synthèse. Ceci entraîne une faible teneur en hydrazine N_2H_4 dans les liqueurs réactionnelles, conduisant ainsi à un grand nombre d'opérations unitaires successives de purification.

Dans le cadre de ces travaux, nous souhaitons proposer un procédé innovant d'extraction et de purification de l'hydrazine. Le procédé traditionnel utilisé et industrialisé comporte de nombreuses opérations de séparation: distillations, distillation azéotropique, cristallisation fractionnée, décantation, résine échangeuse d'ion, évaporation, filtration et démixtion

L'objectif est ici de réduire de façon significative le nombre de ces opérations par extraction des composés volatils sous la forme d'une phase condensée, préférentiellement anhydre, grâce à la mise en œuvre d'une démixtion liquide-liquide opérée sur les solutions brutes de synthèses. Ceci a pour but de rendre le procédé plus compétitif et concurrentiel et ainsi de maintenir la position de leadership de notre partenaire HERAKLES-SAFRAN.

L'élaboration d'un schéma de procédé global a nécessité une modélisation cinétique des processus réactionnels et une étude approfondie des différents diagrammes de phases impliqués au niveau des opérations de séparation et d'isolement. Cette approche a permis d'exploiter de manière optimale tous les particularismes physico-chimiques mis en évidence et de mettre en cohérence l'ensemble.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré, dans un premier temps, à une présentation des différentes applications industrielles de l'hydrazine N_2H_4 , dans le domaine de la propulsion, de la chimie pharmaceutique, de l'agrochimie, et des nouvelles énergies (piles à combustible). Dans un second temps, nous présenterons une étude comparative des principaux procédés de synthèse de l'hydrazine et les motivations du choix du procédé Raschig.

Les produits chimiques et les méthodes analytiques utilisés au cours de cette étude sont décrits dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre détaille l'étude cinétique de la réaction de synthèse et l'optimisation des paramètres opératoires influençant le rendement (température, pH et rapports des concentrations molaires initiales des réactifs).

Le quatrième chapitre est relatif à la détermination expérimentale et à l'étude thermodynamique approfondie des équilibres entre phases, en vue de la définition et de l'optimisation des conditions d'extraction et de purification de l'hydrazine N_2H_4 .

Le cinquième chapitre aborde l'aspect génie des procédés. L'étude rationnelle des diagrammes de phases expérimentaux ternaires et quaternaires permet de déterminer les paramètres opératoires optimaux des différentes étapes unitaires. Une comparaison des deux procédés y est détaillée, ainsi que les innovations majeures apportées par ces travaux (en termes de pureté du produit utile, de coût de fonctionnement et de sécurité).

Chapitre I

Etude Bibliographique

1.	Applications de l'hydrazine N_2H_4	21
1.1.	Dans le domaine aérospatial	21
1.2.	Dans le domaine des piles à combustible	23
1.3.	Dans le domaine pharmaceutique	25
1.4.	Dans le domaine des pesticides	26
1.5.	Dans le domaine métallurgique	26
2.	Voies de synthèse de N_2H_4	27
2.1.	A partir de composés possédant une liaison Azote-Azote	27
2.2.	A partir de sels d'hydrazinium	28
2.3.	A partir d'ammoniac	28
2.4.	Procédé à l'urée	33
2.5.	Comparatif des voies de synthèse	34
3.	Méthodes d'extraction de N_2H_4 à partir d'hydrate d'hydrazine	35
3.1.	Par distillation	35
3.2.	Par réaction chimique	37
3.3.	Par séparation membranaire	38
3.4.	Par résine échangeuse d'ions	38
3.5.	Par cristallisation fractionnée	38
3.6.	Choix de la méthode de purification	39

1. Applications de l'hydrazine N_2H_4

1.1. Dans le domaine aérospatial

L'aérospatial est un des secteurs les plus gros consommateurs d'hydrazine. Elle est ainsi utilisée comme carburant de fusées et satellites grâce à ses propriétés très énergétiques utilisées lors de la décomposition et son faible espace de stockage.

L'hydrazine se retrouve dans tous les étages et les systèmes de manœuvre orbitale de nombreux lanceurs. Elle permet le redémarrage multiple des moteurs et donc de positionner plusieurs satellites sur différentes orbites.

1.1.1. Historique

Dans un premier temps, l'hydrazine, sous la dénomination de B-Stoff, fut employée comme carburant pendant la seconde guerre mondiale pour les avions fusée *Messerschmitt Me 163*. On mélangeait alors le B-Stoff avec du méthanol (M-Stoff) afin de donner du C-Stoff. Celui-ci était ensuite utilisé comme carburant avec le T-Stoff (concentré de peroxyde d'hydrogène) au contact duquel il s'enflammait en une réaction très énergétique. La poussée était alors assurée par combustion de l'hydrazine (Société chimique de France (2014)⁸⁵).

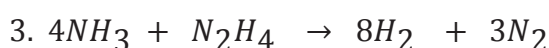
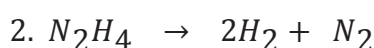
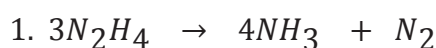


Figure 1 : Avion Messerschmitt Me 163

Les réactions de décomposition très exothermiques et la production d'un gros volume de gaz chauds à partir d'un faible volume d'hydrazine liquide font de l'hydrazine anhydre un carburant très avantageux pour la propulsion spatiale (Fusées *Ariane*). De plus, la rapidité des réactions (quelques millisecondes) permet de doser la poussée de façon très précise (positionnement des satellites) (Schmidt (2001)⁷⁸).

1.1.2. Applications en tant que monergol

Dans le cas des systèmes propulsifs utilisant l'hydrazine en tant que monergol, la poussée est assurée par décomposition catalytique très exothermique. L'hydrazine est mise en contact d'un catalyseur qui provoque sa décomposition en ammoniac, diazote et dihydrogène.



Le catalyseur le plus couramment utilisé est le composé Shell 405 en raison de sa longue durée de vie. Il est composé d'alumine granulaire revêtu d'iridium (30 %Ir/Al₂O₃) (Schmidt (2001)⁷⁸).

La Figure 2 représente le schéma d'un moteur de fusée à hydrazine typique. Il se compose d'une soupape dans la chambre de poussée, d'un injecteur, d'un catalyseur, d'un tamis au niveau du lit du catalyseur, d'une plaque de support du lit du catalyseur, d'un vaporisateur et d'un écran de protection.

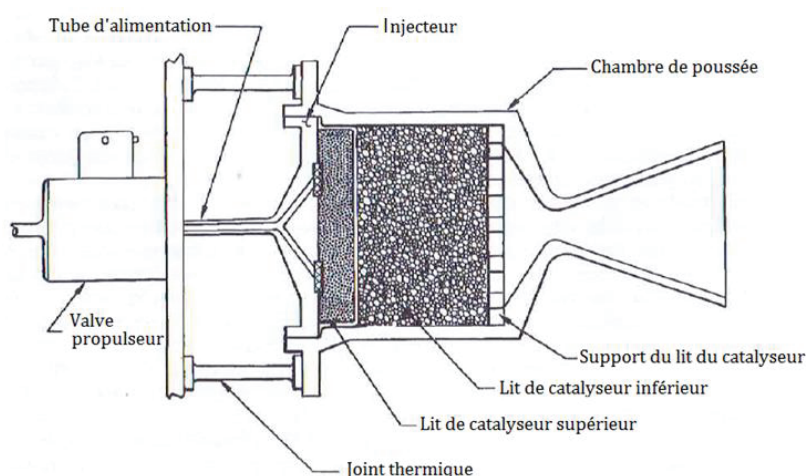


Figure 2 : Schéma d'un moteur de fusée à hydrazine (Schmidt (2001)⁷⁸)

1.1.3. Applications en tant que biergol

On qualifie d'hypergolique un couple d'ergol, qui mis en contact l'un avec l'autre, autocatalyse leur propre oxydoréduction. La combustion s'initie alors spontanément sans système d'allumage. En effet, lorsque l'on ajoute certains oxydants à l'hydrazine, le mélange s'enflamme rapidement, ce qui peut-être intéressant dans le domaine de la propulsion spatiale.

Les propergols hypergoliques ont l'avantage d'être stockables à l'état liquide, sans risque d'évaporation : on s'affranchit ainsi des exigences de réfrigération des propergols cryogéniques. A titre d'exemple, les missiles *Titan-II ICB*, renferment comme mélange hypergolique du peroxyde d'azote (N_2O_4) (comburant) associé à l'aérozine 50 (carburant constitué de 50% de N_2H_4 et 50% de 1,1-diméthylhydrazine) (Schmidt (2001)⁷⁸).

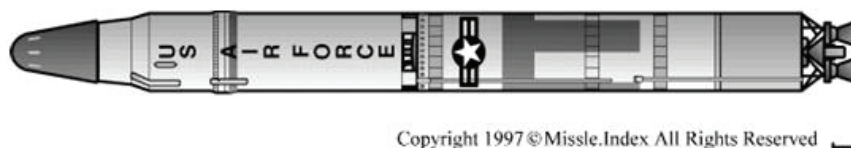


Figure 3 : Missile LGM-25X Titan II Ancien SM-68B (Schmidt (2001)⁷⁸)

Dans le cas des mélanges hypergoliques, des dérivés de l'hydrazine ont été également utilisés comme la 1,1-diméthylhydrazine (UDMH) qui a alimenté pendant 20 ans les trois premiers étages des lanceurs *Ariane I* à *IV*. La monométhylhydrazine (MMH) est utilisée pour la propulsion du troisième étage d'*Ariane V version ES* et dans les moteurs d'apogée de satellites pour les positionner en orbite stationnaire. Elles sont actuellement sans alternatives depuis une soixantaine d'année.

1.2. Dans le domaine des piles à combustible

Durant le XX^{ème} siècle, l'hydrazine, sous sa forme hydratée, fut l'objet de nombreuses recherches (Perry (1969)⁶³) sur une possible utilisation en tant que pile à combustible, avec des applications dans les chargeurs de batterie silencieux ou les unités d'énergie portable pour des applications militaires.

Deux types de pile à combustible existent : N_2H_4/O_2 et N_2H_4/H_2O_2 (Schmidt (2001)⁷⁸). La Figure 4 montre le schéma de fonctionnement de la pile N_2H_4/O_2 .

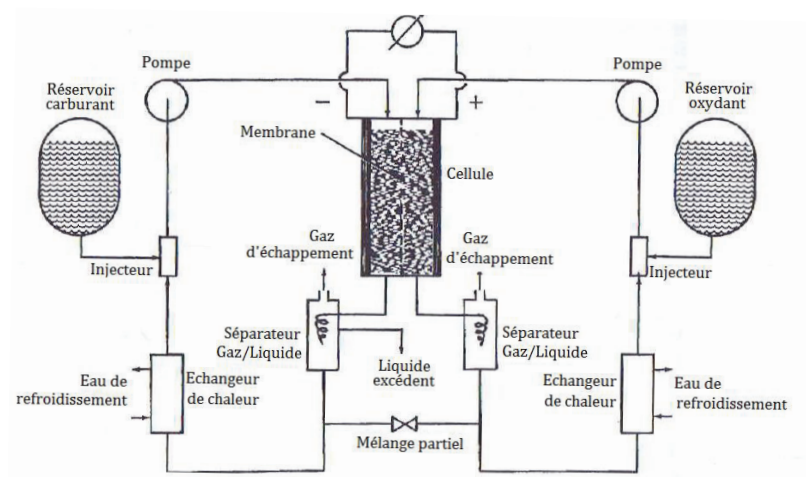


Figure 4 : Schéma de fonctionnement de la pile à combustion N_2H_4/O_2 (Schmidt (2001)⁷⁸)

L'inconvénient majeur de ces piles réside dans l'existence de réactions secondaires indésirables causées par l'action catalytique des électrodes, même dans un circuit ouvert sans charge.

Récemment, des japonais de l'*Advanced Industrial Science and Technology* (AIST) (Ambassade de France au Japon (2007)³) ont déclaré avoir développé une pile à hydrazine. L'intérêt de cette pile serait dans son moindre coût grâce à l'utilisation d'électrodes moins onéreuses : le nickel pour l'anode et le cobalt pour la cathode. L'autre intérêt est qu'elle produirait plus d'énergie que la pile à hydrogène.

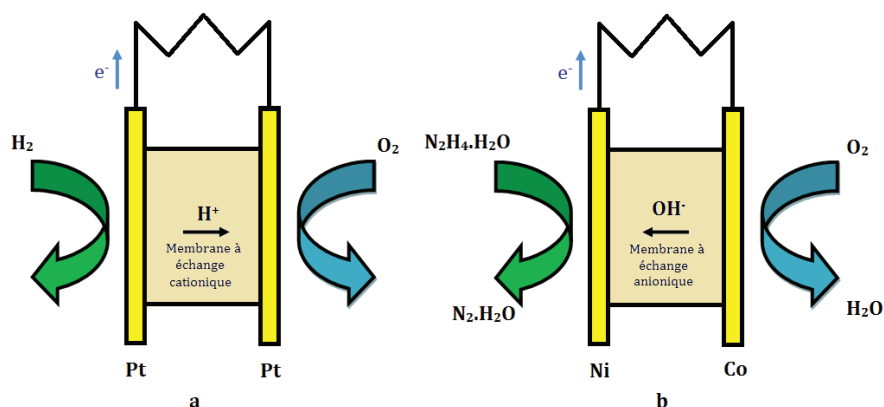
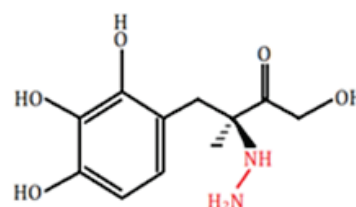


Figure 5 : Schémas de fonctionnement des piles à hydrogène (a : pile à combustible de type PEMFC « classique ») et à hydrazine (b : modèle développé par AIST)

1.3. Dans le domaine pharmaceutique

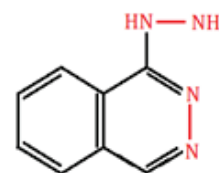
L'hydrazine est un intermédiaire important dans la synthèse pharmaceutique. Les applications thérapeutiques de ces médicaments sont nombreuses :

Le L-3-(3,4Dihydroxyphényl)alanine (L-dopa) est l'un des rares médicaments connu pour soulager les symptômes de la maladie de Parkinson. Cette molécule a été modifiée par fixation d'une molécule d'hydrazine pour donner la α -méthyl-dopa-hydrazine (carbidopa). La carbidopa est un inhibiteur de la décarboxylase périphérique. Cette inhibition permet l'administration de la L-dopa par voie intraveineuse en quantité suffisante afin de modifier le cortex moyen, lequel joue un rôle majeur dans les fonctions d'apprentissage et de réponse (Chase et Watanabe (1972)²²).



Carbidopa

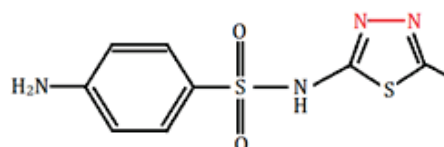
La 1-hydrazinophtalazine (Aprésoline®) est utilisée dans le traitement de l'hypertension artérielle (Druey et Ringier (1951)²⁹).



Aprésoline®

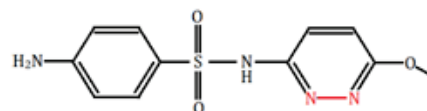
On retrouve également la fonction hydrazine dans de nombreuses molécules à base de certains antibiotiques les plus efficaces. La liaison N-N apparaît principalement dans les hétérocycles, comme dans les médicaments à fonction sulfonamide suivants :

La sulfaméthizole est utilisée dans le traitement de la cystite aigüe, sans complication (Schmidt (2001)⁷⁸).



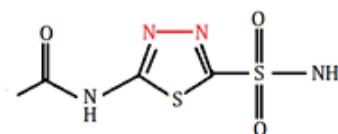
Sulfaméthizole

La sulfaméthoxypyridine se retrouve dans les antibiotiques chez les bovins, ovins, caprins, équins, porcins, chiens et chats. Elle traite des infections respiratoires, digestives et urinaires (Schmidt (2001)⁷⁸).



Sulfaméthoxypyridine

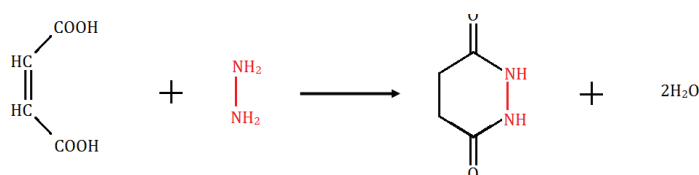
L'acétazolamide intervient dans le traitement des glaucomes, de l'épilepsie, de l'alcalose métabolique en soin intensif et dans la prévention du mal des montagnes (Schmidt (2001)⁷⁸).



Acétazolamide

1.4. Dans le domaine des pesticides

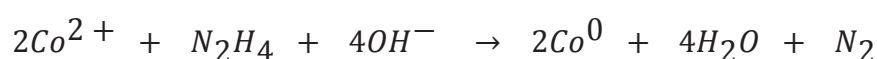
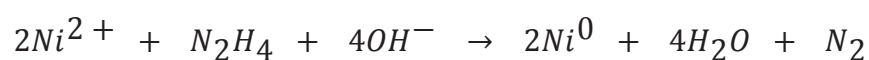
L'hydrazine intervient comme précurseur dans la synthèse d'un retardateur de croissance, l'hydrazide maléique. Celui-ci est utilisé dans les cultures de tabac, de pommes de terre, etc... (Schoene et Hoffmann (1949)⁷⁹). La réaction de synthèse est la suivante :



1.5. Dans le domaine métallurgique

En raison de ses propriétés réductrices et de l'absence de résidus non volatils, l'hydrazine est un agent réducteur fréquemment utilisé dans le revêtement de surfaces métalliques, les métaux de récupération et les céramiques de récupération.

Voici, par exemple, les réactions qui entrent en jeu pour la réduction du nickel (Bhatgadde et Mahapatra (1989)¹³ ; Bielski et Rawdanowicz (1991)¹⁴) et du cobalt, lors du revêtement d'une électrode :



2. Voies de synthèse de N_2H_4

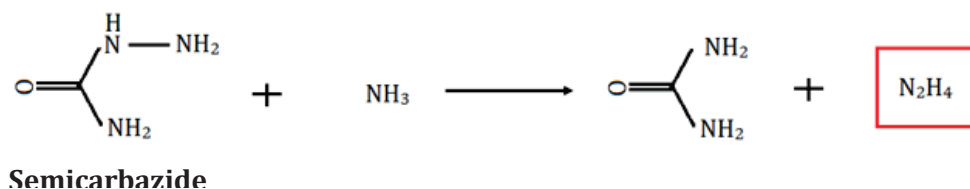
Il existe de nombreuses voies de synthèse de N_2H_4 , plus ou moins exploitées à l'échelle industrielle. L'inventaire de tous les procédés d'élaboration de l'hydrazine serait trop fastidieux. Dans cette partie, nous nous intéresserons principalement aux méthodes de synthèse de l'hydrazine les plus pertinentes et exploitées.

2.1. A partir de composés possédant une liaison azote-azote

L'hydrazine peut être synthétisée par réduction de composés possédant une liaison N-N.

2.1.1. A partir de semicarbazide

La semicarbazide est un composé intermédiaire dans la synthèse de l'hydrazine à partir d'urée. L'hydrazine est alors générée par réaction entre la semicarbazide (ou aminourée) et l'ammoniac (Deustschman et Bull (1957)²⁸) :



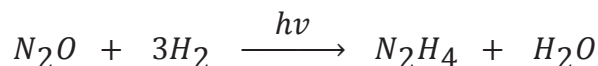
Par rapport à la synthèse à l'urée, cette voie implique moins d'étapes réactionnelles et conduit à l'hydrazine anhydre, ce qui évite les opérations ultérieures de déshydratation. L'inconvénient majeur réside dans les difficultés de séparation du produit utile.

2.1.2. A partir d'oxyde d'azote

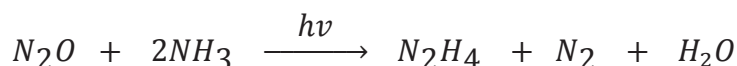
Parmi tous les oxydes d'azote, l'oxyde de diazote N_2O est de loin le plus stable. La liaison N-N est ainsi tellement forte que l'on peut facilement remplacer l'oxygène par de l'hydrogène sans rupture de la liaison N-N.

Deux réductions sont envisageables :

- Via l'hydrogène (Schmidt (2001)⁷⁸)



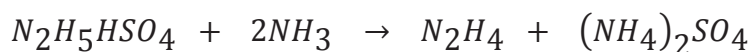
- Via l'ammoniac (Schmidt (2001)⁷⁸)



Cette méthode utilise des réactifs peu coûteux, par contre, la synthèse doit se faire à haute température ($T = 371\text{ °C}$), ce qui entraîne des risques de toxicité des vapeurs d'hydrazine et d'explosion violente (Schmidt (2001)⁷⁸).

2.2. A partir de sels d'hydrazinium

De l'hydrazine anhydre peut être obtenue par réaction entre un sel d'hydrazinium sec et une base non aqueuse. Une des méthodes possibles est la réaction de l'ammoniac sur l'hydrogénosulfate d'hydrazinium, selon la réaction suivante (Brubaker et Geoffrey (1988)¹⁷) :



Cette méthode ne peut être réalisée qu'en laboratoire sur de petites quantités car il y a des risques d'explosion violente.

2.3. A partir d'ammoniac

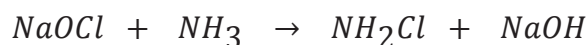
Les voies de synthèse de l'hydrazine à partir d'ammoniac sont les plus utilisées dans le domaine industriel. Il existe quatre principales méthodes d'élaboration de l'hydrazine : les procédés Raschig, cétazine, peroxyde et à l'urée.

2.3.1. Procédé Raschig

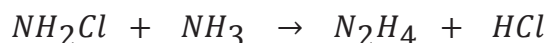
La synthèse d'hydrazines par la voie Raschig est un des domaines d'expertise de notre laboratoire. Ce procédé présente l'avantage d'être peu polluant, non toxique, sélectif, peu coûteux, transposable en batch et en continu.

Cette voie de synthèse se décompose en deux étapes :

- Formation de monochloramine NH_2Cl à partir d'ammoniac et d'hypochlorite de sodium (Audrieth et Rowe (1955)⁸):



- Formation de l'hydrazine par réaction entre la monochloramine et l'ammoniac (Anbar et Yagil (1962)⁴) :



Le procédé Raschig a également été appliqué à la synthèse de nombreux dérivés d'hydrazine comme : la monométhylhydrazine (MMH) (Le (2012)⁴⁶ et Ferriol (1983)³⁴), la N-aminopyrrolidine (Frangieh (2011)³⁵), la N-aminopipéridine (Darwich (2005)²⁵), etc... Son avantage majeur pour l'industrialisation réside dans l'utilisation de réactifs peu toxiques et coûteux, ainsi que dans la rapidité et la sélectivité des réactions engagées. Cependant, ce procédé conduit à un grand nombre d'étapes de purification, en raison de la faible teneur massique en hydrazine des liqueurs réactionnelles (0,01 à 0,02). Il est cependant exploité par les industriels (Olin Mathieson Chemical Corporation, Saltville VA) (Trojan (1953)⁹⁰).

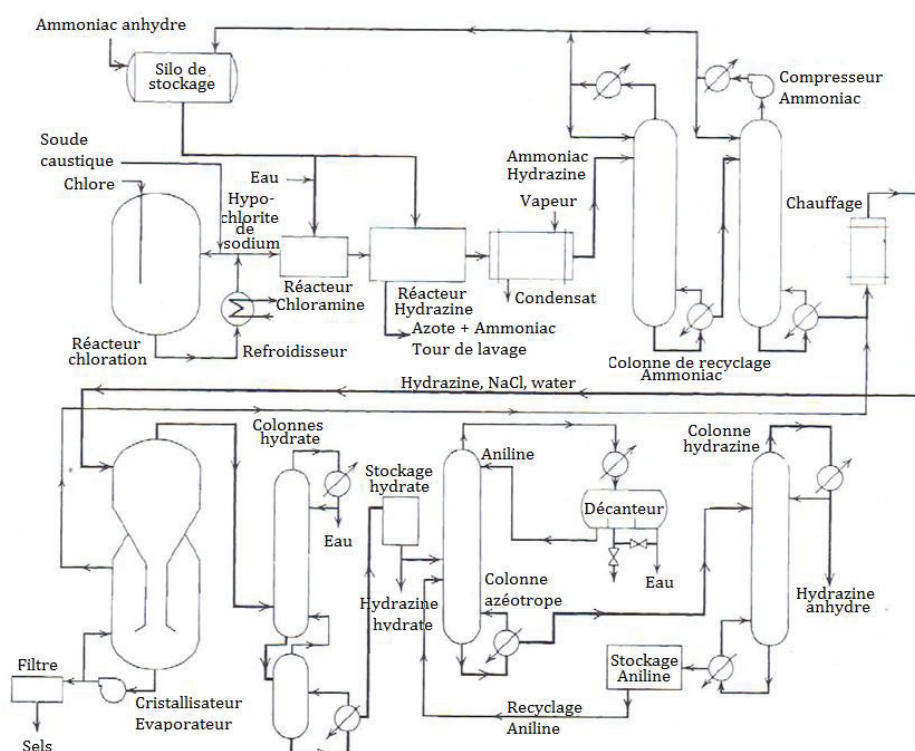


Figure 6 : Schéma du procédé Raschig pour la synthèse de N_2H_4 (Olin Mathieson Chemical Corporation, Saltville VA) (Schmidt (2001)⁷⁸)

Le laboratoire a également développé, dans les années 2000 un procédé de synthèse et d'extraction par la voie Raschig.

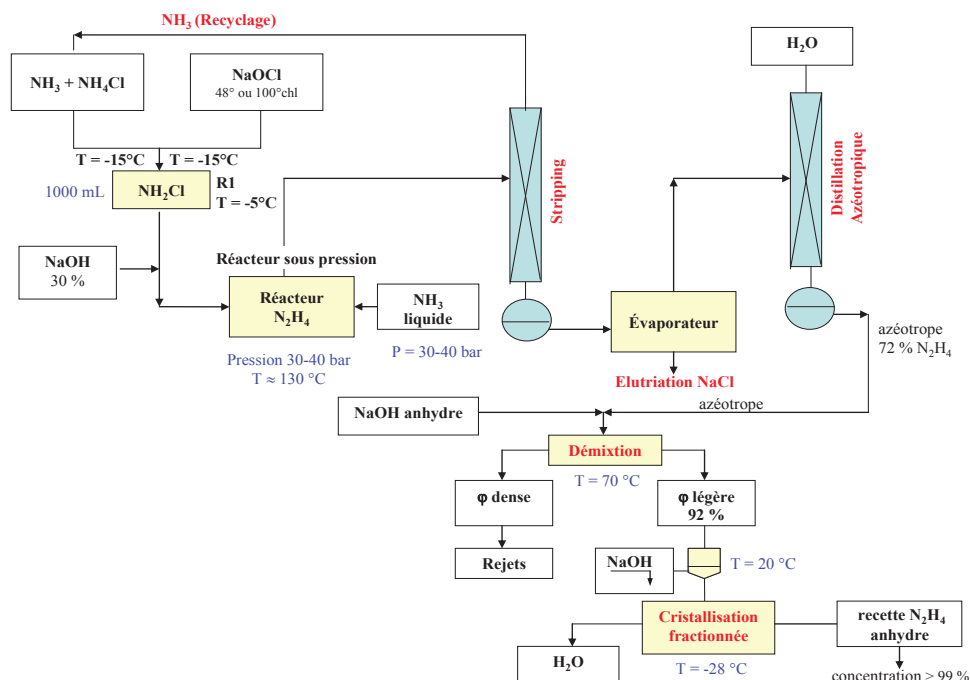
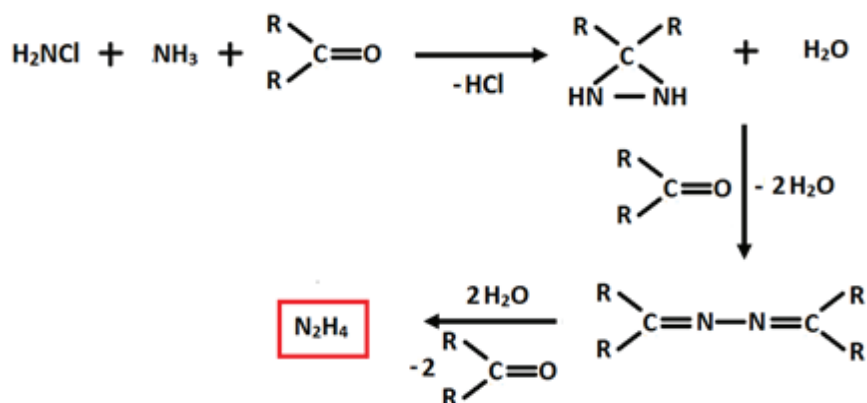


Figure 7 : Schéma du procédé de synthèse de N_2H_4 anhydre, développé par le Laboratoire Hydrazine et Composés Energétiques polyazotés (Bougrine et al. (2006)¹⁵)

2.3.2. Procédé cétazine

Historiquement appelé procédé Bergbau-Bayer-Whiffen (Cambroux et al. (1976)¹⁹), ce procédé se différencie de la voie Raschig par l'ajout d'acétone. Ce réactif permet la protection de la fonction hydrazine et évite ainsi toute réaction d'oxydation avec la chloramine (Fuchs (1959)³⁶). On obtient ainsi de meilleurs rendements (95 % en N_2H_4) mais le procédé global s'avère très polluant. Le schéma réactionnel (Schmidt (2001)) est le suivant :



Il est exploité, entre autres, par le groupe Bayer.

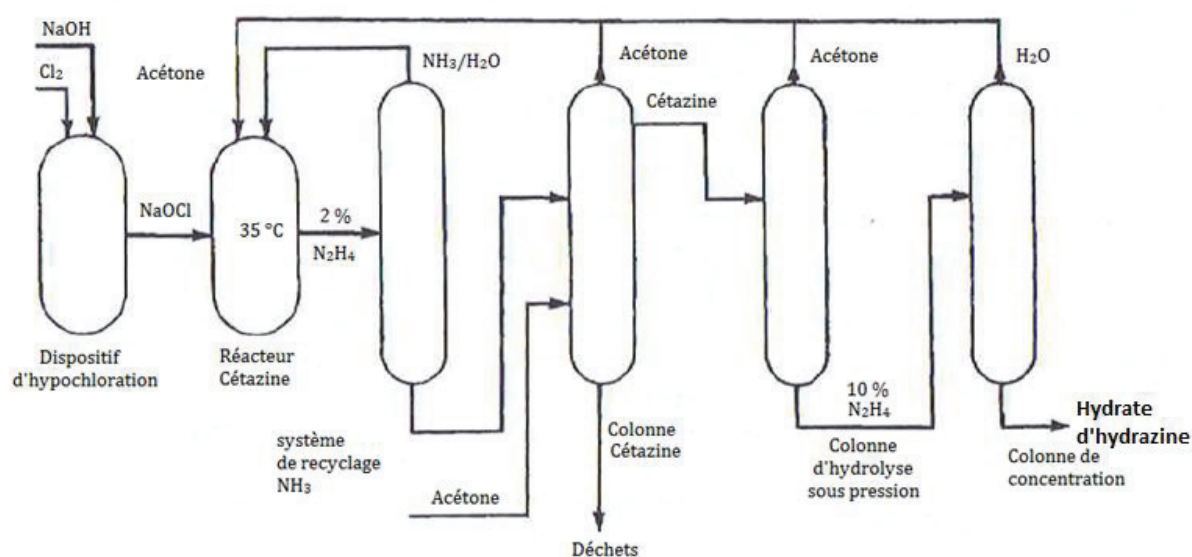
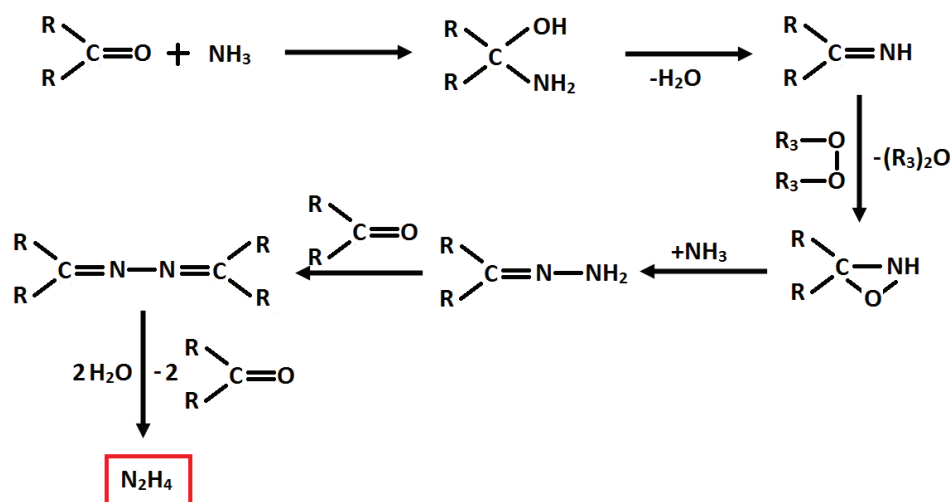


Figure 8 : Schéma du procédé cétazine industrialisé par le groupe Bayer (Schmidt (2001)⁷⁸)

2.3.3. Procédé peroxyde

Ce procédé consiste à oxyder l'ammoniac avec un peroxyde d'acyle en présence d'acétone (Schmidt (2001)⁷⁸) selon les réactions suivantes :



L'acétone de départ est ensuite recyclée en fin de synthèse.

Le groupe Arkema, anciennement PCUK/Atofina, utilise ce procédé (Schmidt (2001)⁷⁸), dans l'usine de Lannemezan, pour la synthèse de l'hydrate d'hydrazine, exclusivement.

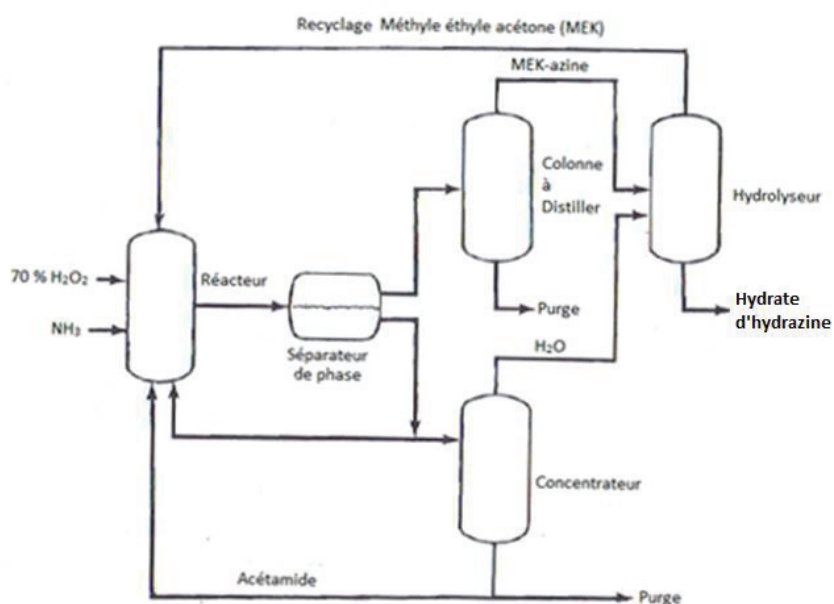
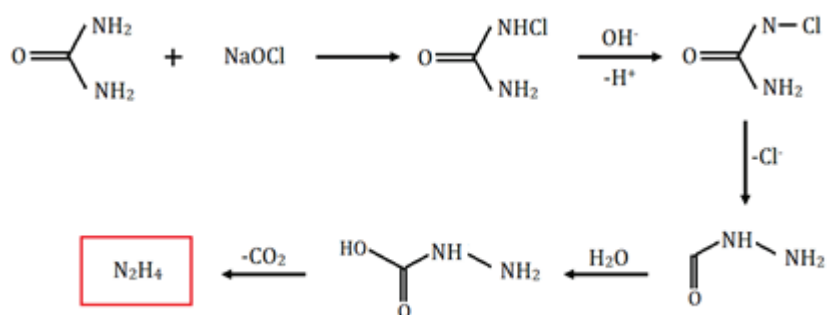


Figure 9 : Schéma du procédé peroxyde industrialisé par Arkema (Schmidt (2001)⁷⁸)

Il donne de bons rendements (> 80 %) à un faible coût énergétique (16 kWh/tonnes. Il demeure cependant très polluant.

2.4. Procédé à l'urée

Il existe une variante du procédé Raschig qui consiste en l'oxydation de l'urée par l'hypochlorite de sodium. Cette synthèse, appelée réaction d'Hofmann ou processus de Schestakov (Schmidt (2001)⁷⁸), a été décrite entre 1903 et 1905. Le schéma réactionnel est le suivant :



Le groupe Arch Chemicals (anciennement Mathieson Chemical Corporation, devenu Olin Mathieson, puis Olin Chemicals) (Troyan (1953)⁹⁰) a longtemps exploité ce procédé, en parallèle avec une unité Raschig.

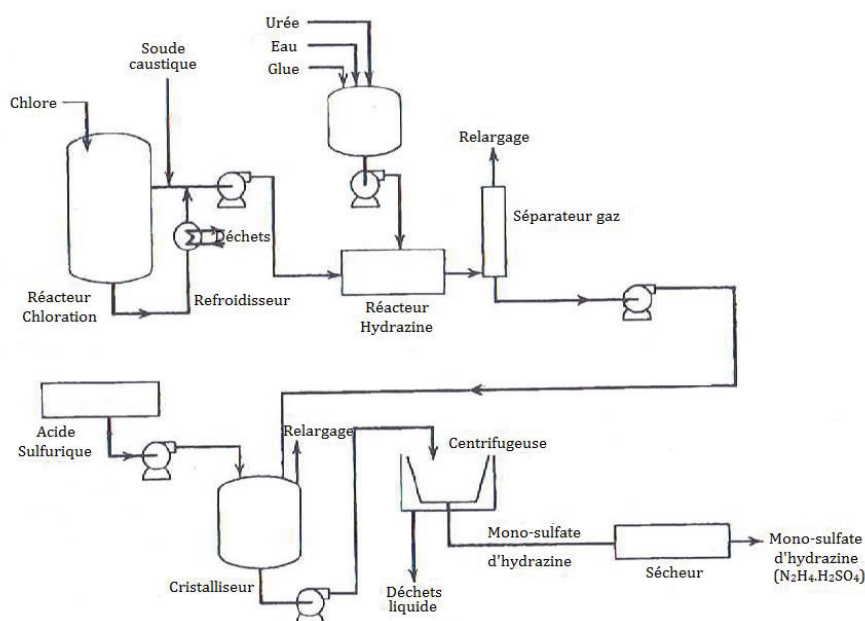


Figure 10 : Schéma du procédé à l'urée industrialisé par Arch Chemicals (Schmidt (2001)⁷⁸)

Ce procédé s'avère très économique car utilisant des matières premières peu coûteuses, mais comme pour le procédé Raschig, un système de purification complexe demeure nécessaire.

2.5. Comparatif des voies de synthèse

Le tableau suivant est un récapitulatif des différentes voies de synthèse à l'hydrazine N_2H_4 , avec leurs principaux avantages et inconvénients.

Voie de synthèse	Avantages	Inconvénients
Semicarbazide	<ul style="list-style-type: none"> • Obtention directe d'hydrazine anhydre 	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'industrialisation possible • Réactifs instables
Protoxyde d'azote	<ul style="list-style-type: none"> • Matières premières peu coûteuses 	<ul style="list-style-type: none"> • Conditions de température élevées ($T = 371\text{ °C}$)
Sel d'hydrazinium	<ul style="list-style-type: none"> • Obtention directe d'hydrazine anhydre 	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'industrialisation possible • Très dangereux (toxicité des vapeurs et risque d'explosion)
Raschig	<ul style="list-style-type: none"> • Synthèse dans l'eau sans solvant organique • Réactifs peu polluants et peu coûteux • Industrialisation possible en batch en en continu • Rapidité des réactions • Sélectivité • Rendement : 60-70 % 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible teneur en hydrazine • Opérations post-traitement complexes
Cétazine	<ul style="list-style-type: none"> • Industrialisation • Recyclage des réactifs de départ • Rendement : 75 % 	<ul style="list-style-type: none"> • Présence de solvants • Procédé polluant
Peroxyde	<ul style="list-style-type: none"> • Industrialisation • Recyclage des réactifs de départ • Rendement > 80 % 	<ul style="list-style-type: none"> • Présence de solvants • Procédé polluant
Urée	<ul style="list-style-type: none"> • Industrialisation • Matières premières peu coûteuses 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé de purification complexe

Tableau 1 : Comparaison des différentes voies de synthèse de N_2H_4

Cette étude bibliographique nous a permis de caractériser les différentes voies de synthèse de l'hydrazine N_2H_4 .

Nous avons décidé de nous intéresser au procédé Raschig, de par ses nombreux avantages, surtout au niveau de son faible impact environnemental, qui demeure un enjeu majeur depuis quelques années. Cependant, le procédé actuel présente l'inconvénient de conduire à une solution de synthèse très diluée en hydrazine ($0,01 < w < 0,02$), ce qui entraîne un système de purification très complexe et coûteux.

Ainsi, dans cette étude, nous viserons à simplifier la partie extraction et purification, afin de rendre le procédé Raschig plus attractif, concurrentiel au niveau industriel et de l'inscrire dans une démarche de développement durable.

3. Méthodes d'extraction de N_2H_4 à partir d'hydrate d'hydrazine

Bien qu'une fraction importante d'hydrazine soit utilisée sous forme d'hydrate d'hydrazine, de nombreuses applications, telle que la propulsion spatiale, requièrent de l'hydrazine anhydre de très haute pureté (HPH : High Purity Hydrazine). Cependant, il n'est pas aisé de déshydrater l'hydrazine. Il existe essentiellement quatre techniques : par distillation, par réaction chimique, par séparation membranaire et par cristallisation fractionnée.

3.1. Par distillation

3.1.1. Par distillation sans fluide auxiliaire

L'eau et l'hydrazine ne peuvent être séparées par simple distillation du fait de la présence d'un azéotrope. Le mélange azéotropique a une température d'ébullition de 121 °C sous la pression atmosphérique et une fraction massique de 0,701 en N_2H_4 (Figure 11).

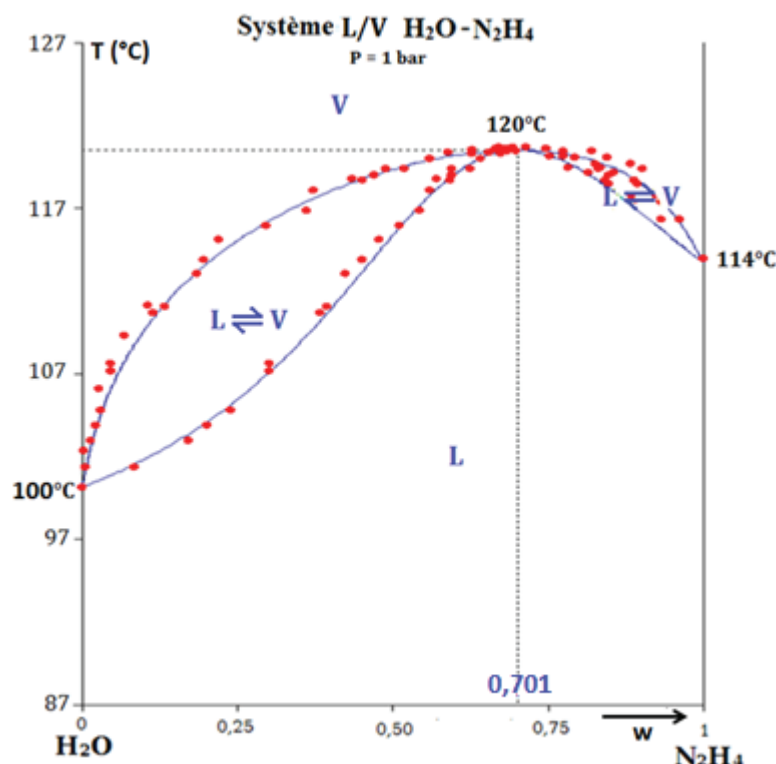


Figure 11 : Système binaire isobare liquide-vapeur $H_2O-N_2H_4$; $P = 1$ bar (Burtle (1955)¹⁸)

3.1.2. Par distillation azéotropique avec fluide d'entraînement

Pour pouvoir concentrer une solution d'hydrazine au-delà de la composition azéotropique, il est nécessaire d'ajouter un fluide d'entraînement X et d'opérer une distillation ternaire dans le système $H_2O-N_2H_4-X$. Cependant, le fluide d'entraînement X doit satisfaire à quatre conditions :

- sa température d'ébullition doit être supérieure à celle de l'azéotrope $H_2O-N_2H_4$,
- il doit être miscible avec l'eau et l'hydrazine
- il doit former un mélange azéotropique seulement avec l'eau
- il doit être chimiquement inerte avec l'eau et l'hydrazine

Pour cela, plusieurs composés sont envisageables : l'aniline, le toluène (Wilson et al. (1955)⁹⁸), ou le benzène (Bains (1966)¹⁰).

Cette technique est couramment utilisée par les industriels pour s'affranchir de l'azéotrope. Plusieurs étapes de distillation sont souvent nécessaires, comme on peut le voir sur le schéma de procédé suivant :

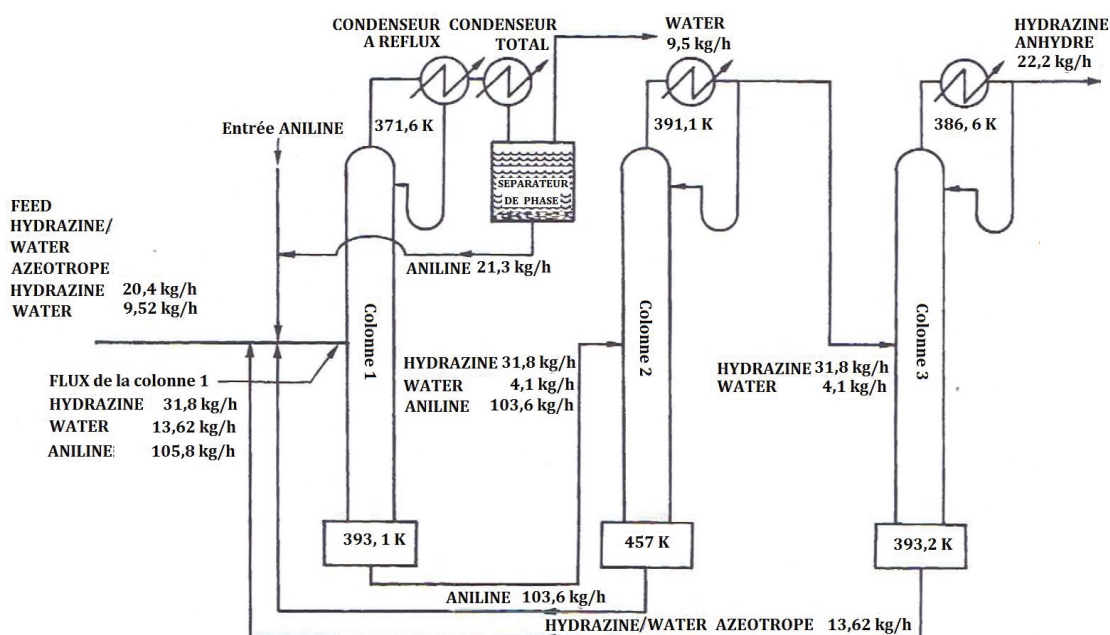
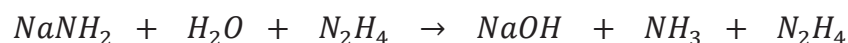


Figure 12 : Exemple de schéma de procédé de déshydratation de l'hydrazine par distillation azéotrope avec l'aniline comme fluide d'entraînement (Chilton (1987)²³)

3.2. Par réaction chimique

La déshydratation de l'hydrazine par réaction chimique est réalisée à l'aide d'un composé piègeur d'eau, par exemple :

- NaOH : séparation par démixtion liquide-liquide (Penneman et Audrieth (1949)⁶⁰),
- KOH : même technique que NaOH (Wenner et Beckman (1932)⁹⁶),
- Métaux alcalins ou alcalinoterreux : le sodium et le calcium métalliques sont de très bon asséchants (Schlenk et Weichselfelder (1915)⁷⁷) mais demeurent très dangereux car la réaction qui peut donner des hydrazides est très explosive,
- NaNH₂ : via la réaction chimique (Stolle (1911)⁸⁷) suivante :



3.3. Par séparation membranaire

La séparation membranaire est un procédé qui permet d'éliminer l'eau d'une solution d'hydrazine diluée par perméation sélective en faisant passer la solution à travers des membranes semi-perméables. Les quatre techniques de séparation membranaire sont les suivantes :

- électrodialyse : taille des composés à séparer : 100 – 1000 nm,
- ultrafiltration : taille des composés à séparer : 1 – 100 nm,
- osmose inverse : taille des composés à séparer : 0,35 – 1 nm,
- pervaporation : taille des composés à séparer : 0,35 nm.

Le diamètre d'une molécule d'eau est de 0,343 nm et celui de l'hydrazine de 0,390 nm. La technique requise est donc la pervaporation. Un des matériaux testés pour la membrane est l'éthylcellulose (Ravindra et al.(1997)⁶⁹). Comme les pores permettent le passage de petites molécules, ce procédé peut être utilisé pour la purification de l'hydrazine dans les solutions aqueuses. Cette technique n'est pas encore exploitée industriellement.

3.4. Par résine échangeuse d'ions

Cette méthode est utilisée pour séparer l'hydrazine du chlorure de sodium présent dans les liqueurs issues du procédé Raschig (Meissner (1966)⁵⁴). Une résine Dowex 50W est généralement utilisée.

3.5. Par cristallisation fractionnée

La cristallisation fractionnée repose sur le principe que les solutés d'une solution ont, en général, des solubilités différentes dans un même solvant et vont donc cristalliser à des températures différentes.

Cette technique est utilisée pour des solutions très concentrées en hydrazine (90 %). Elle permet d'éliminer les impuretés généralement H₂O (Abraham et al. (1985)¹).

3.6. Choix de la méthode de purification

Les différentes étapes des méthodes de purification et techniques sélectionnées et leurs enchaînements sont présentés dans la Figure 13, en fonction des spécifications requises. Le point de départ de ces différentes voies d'extraction est une solution azéotrope $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$.

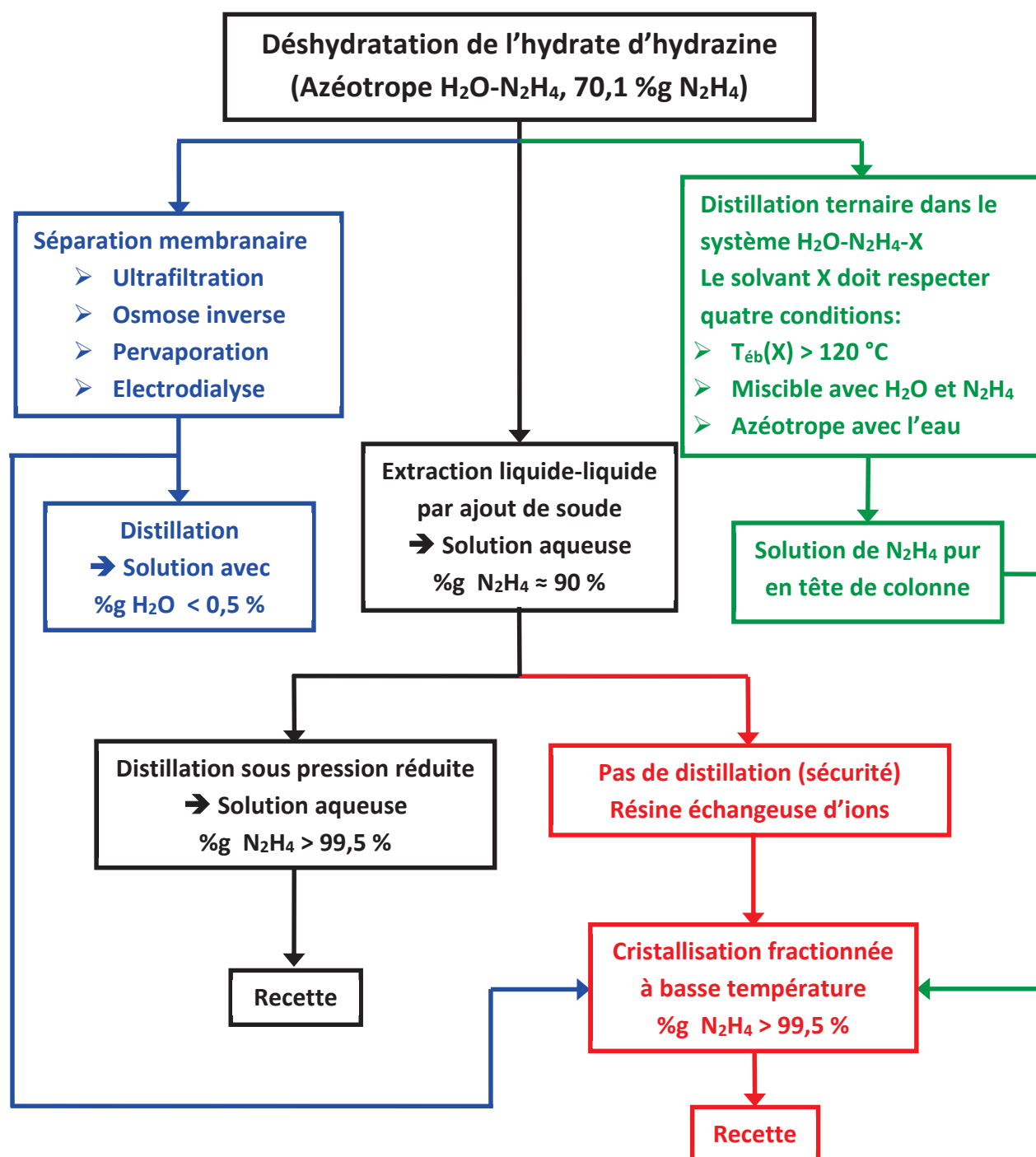


Figure 13 : Synoptique des différentes voies d'extraction de N_2H_4 .

Chapitre II

Produits chimiques et méthodes analytiques

1.	Produits chimiques utilisés	43
2.	Méthodes analytiques et de caractérisations	43
2.1.	Méthodes chimiques	44
2.2.	Méthodes spectrophotométriques UV-Visible	48
2.3.	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)	51

1. Produits chimiques utilisés

- L'eau déionisée est obtenue par passage de l'eau de ville sur une résine échangeuse d'ions.
- Le sel inorganique d'hydroxyde de sodium (NaOH) est fourni par la société Sigma-Aldrich. De pureté commerciale ($\geq 98\%$), il est utilisé sans purification préalable, sauf indication particulière dans le texte.
- L'hydrazine ($d = 1,020$) en solution aqueuse ($\%N_2H_4 = 64-65\%$) ($[N_2H_4] = 20,6 \text{ mol.L}^{-1}$) est fournie par Sigma Aldrich. Elle est titrée systématiquement avant toute utilisation par de l'acide chlorhydrique 1 mol.L^{-1} . On la conserve dans une armoire ventilée à température ambiante.
- L'hydrazine anhydre, de par son instabilité, a été manipulée soit dans une boîte à gants, soit sous atmosphère inerte (N_2). On la conserve dans une boîte à gants à température ambiante.
- L'eau de Javel, solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaOCl, de chlorure de sodium NaCl et d'hydroxyde de sodium NaOH, est fournie par Arkema (Usine de Jarrie, Isère), et titre 55 °chl ($[NaOCl] = 2,4 \text{ mol.L}^{-1}$). Elle est conservée à 5°C et titrée systématiquement avant usage.
- La solution d'hydroxyde d'ammonium, NH_4OH , provient de la société Sigma-Aldrich : c'est une solution titrant entre 28,0 et 30,0 %g en NH_4OH ($[NH_4OH] = 8,22 \text{ mol.L}^{-1}$) ($pH = 12-13$). Elle est titrée systématiquement avant toute utilisation par de l'acide chlorhydrique 1 N. On la conserve dans une armoire ventilée à température ambiante.

2. Méthodes analytiques et de caractérisation

Différentes méthodes analytiques ont été utilisées pour la caractérisation des mélanges réactionnels. De la sélectivité et de la sensibilité des techniques analytiques mises en œuvre, va dépendre la précision des résultats expérimentaux obtenus. En effet, ces différentes techniques doivent permettre de :

- suivre l'évolution des différentes entités réactionnelles au cours du temps,
- doser et contrôler la pureté des réactifs et des composés formés en vue de leur caractérisation,
- déterminer la composition des différentes phases en équilibre lors de l'établissement des diagrammes de phases.

Nous avons fait appel, suivant les cas, à plusieurs techniques complémentaires d'analyse :

- les dosages chimiques (acidimétrie, iodométrie),
- la spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet (UV),
- la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS).
- la chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC)

2.1. Méthodes chimiques

Les différents dosages volumétriques sont réalisés au moyen d'une station de titrage automatique Metrohm. Cette dernière se compose d'une unité centrale Titrino plus 848, d'une burette interchangeable calibrée en verre Metrohm 806 et d'un agitateur magnétique Metrohm 801. Les dosages sont effectués par titration par incréments de volume variables, fonctions de la pente de la courbe volume ajouté/réponse de l'électrode. Une burette à haute résolution permet des ajouts de volume de 1 μL . Les dosages sont effectués par titration à point d'équivalent dynamique. Cette station de titrage automatique permet de réaliser, suivant la nature du titrant et de l'électrode, des dosages acidimétriques, iodométriques et argentimétriques.



Figure 14 : *Courbe de titrage à point d'équivalence dynamique obtenue par la station automatique Metrohm*

2.1.1. Dosage acido-basique

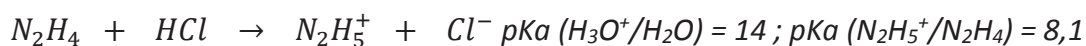
Cette technique volumétrique a été mise en œuvre dans les cas suivants :

- dosage des différentes bases des solutions ternaires invariantes,
- détermination des compositions des phases liquides en équilibre dans les systèmes ternaires étudiés,
- dosage des milieux réactionnels de synthèse et suivi mécanistique lors de l'étude cinétique.

Les différentes bases rencontrées (NaOH, NH₃, N₂H₄) ont été dosées par l'acide chlorhydrique 0,1 N et 1 N. Le titrage est suivi par pH-métrie grâce à une électrode combinée Metrohm AG 9101 Herisau 8.109.1576 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Gamme de température : 0-80 °C
- Partie active : électrode de verre
- Élément de référence : Ag/AgCl

Les équations de dosage sont les suivantes :



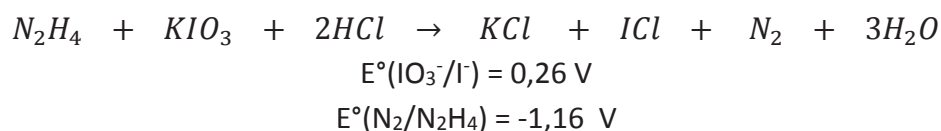
Cette technique nous permet d'avoir des résultats reproductibles et rapides. En effet, le dosage est répété trois fois. L'incertitude des mesures est inférieure à 3 %.

2.1.2. Dosages iodométriques

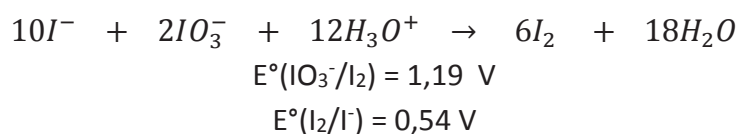
Les techniques iodométriques ont été testées afin d'obtenir un dosage rapide de l'hydrazine.

2.1.2.1 Par l'ion iodate

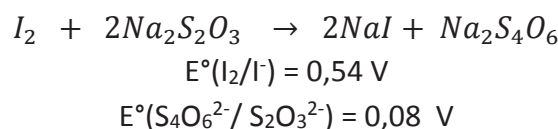
Bray et Cuy (1923)¹⁶, Penneman et Audrieth (1948)⁵⁹, McBride et al. (1953)⁵¹ et Vogel (1989)⁹² proposent le dosage direct de l'hydrazine par l'ion iodate IO_3^- en milieu acide, selon la réaction redox suivante :



De l'iodure de potassium KI est ajouté à la solution afin de faire réagir l'iodate de potassium restant



L'iode libéré est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium selon la réaction redox suivante :



Cette réaction de dosage est suivie par potentiométrie à l'aide d'une électrode de platine combinée Metrohm 6.0451.100 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Gamme de mesure : 200-2000 mV
- Gamme de température : -5-80 °C
- Élément de référence : Ag/AgCl
- Partie active : anneau de platine

Le protocole opératoire est le suivant :

Dans un bécher, on introduit successivement :

- V mL de l'échantillon d'hydrazine à analyser
- 2 mL d'acide chlorhydrique (37 %g)
- 5 mL d'une solution de KIO_3 à 0,1 mol.L⁻¹
- 50 mL d'eau distillée

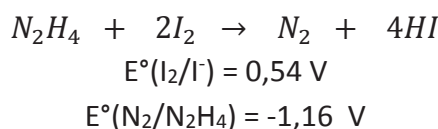
La préparation est mise sous agitation pendant 5-10 min puis on y ajoute 10 mL de KI à 0,1 mol.L⁻¹.

La solution obtenue est ensuite dosée par du thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ 0,1 N à l'aide du titrateur automatique.

Les équilibres étant lents à s'établir, nous n'avons pas retenu cette méthode.

2.1.2.2 Dosage par I₂

Kolthof (1924)⁴³ et Penneman et Audrieth (1948)⁵⁹ proposent le dosage direct de l'hydrazine N₂H₄ par l'iode I₂, selon la réaction :

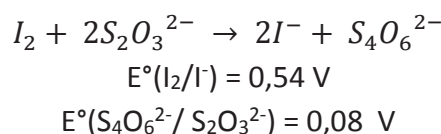


Le protocole adopté est le suivant :

- Préparation de la solution titrante d'I₂

De l'iodure de potassium est ajouté à de l'eau de Javel ([NaOCl] = 2,4 mol.L⁻¹). La solution obtenue est ensuite mélangée avec du dichlorométhane. La phase organique récupérée est placée dans une ampoule à décanter avec du KI. La phase aqueuse est stockée dans un flacon enveloppé de papier d'aluminium car I₂ se décompose à la lumière.

On dose ensuite la solution de I₂ avec du thiosulfate de sodium :



- Préparation de la solution d'hydrazine à titrer

Dans un bécher, on introduit :

- V mL de l'échantillon d'hydrazine à analyser
- 0,3 g de bicarbonate de sodium Na₂CO₃ avec un pH ajusté entre 7 et 7,5.

Le dosage est suivi par potentiométrie à l'aide d'une électrode de platine combinée Metrohm 6.0451.100 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Gamme de mesure : 200-2000 mV

- Gamme de température : -5-80 °C
- Élément de référence : Ag/AgCl
- Partie active : anneau de platine

Cette méthode n'a pas été retenue pour les mêmes raisons que précédemment.

2.2. Méthodes spectrophotométriques UV-Visible

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil Agilent CARY 100 à double faisceau, muni du système d'acquisition des données CARY WinUV. Il permet :

- un balayage répétitif des spectres entre 180 et 900 nm, programmable en fonction du temps,
- une mesure de la densité optique à une longueur d'onde donnée,
- une superposition et addition des spectres,
- un traitement des spectres par le système informatique.

Les mesures sont réalisées avec des cellules en quartz (HELMA QS) de 1 cm de trajet optique. La température est régulée ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) à l'aide d'un couple thermoélectrique. Les coefficients d'extinction molaire sont déterminés dans le domaine où la loi de Beer-Lambert est applicable :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

A : l'absorbance

ϵ : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

l : la longueur du trajet optique de la cellule (cm)

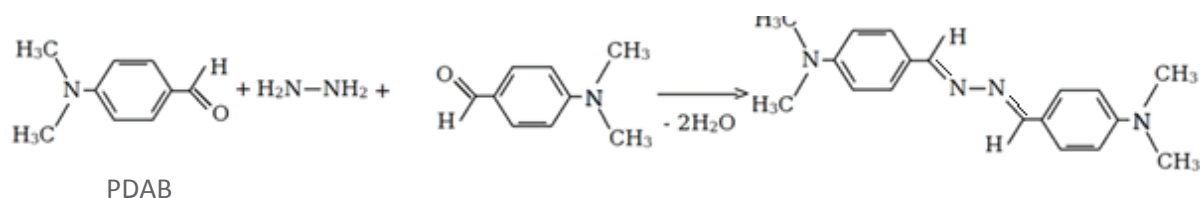
C : la concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)



Figure 15 : Spectromètre Cary 100 et cellule en quartz Helma® 100-QS

L'hydrazine n'absorbant pas dans l'UV, sa concentration a été obtenue par une méthode de dosage UV indirecte, par dérivation au paradiméthylaminobenzaldéhyde (PDAB).

Cette méthode consiste à former une azine jaune, en faisant réagir l'hydrazine avec le PDAB en milieu acide ($\text{pH} = 2$) et à température ambiante (Reynolds et Thomas (1965)⁷⁰), selon la réaction :



L'aldazine formée possède une structure fortement conjuguée associée à un coefficient d'extinction molaire élevé, qui permet le dosage de faibles concentrations d'hydrazine (de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

L'aldazine est stable à pH acide et présente dans l'UV une bande d'absorption dont le maximum se situe à la longueur d'onde $\lambda = 455 \text{ nm}$ (Figure 16). A cette longueur d'onde, le coefficient d'extinction molaire est de $58\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ($\pm 3 \%$). L'absorbance est conforme à la loi de Beer-Lambert et la courbe d'étalonnage est linéaire pour une série de solutions étalons de concentrations comprises entre $5,00.10^{-6}$ et $2,50.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 17).

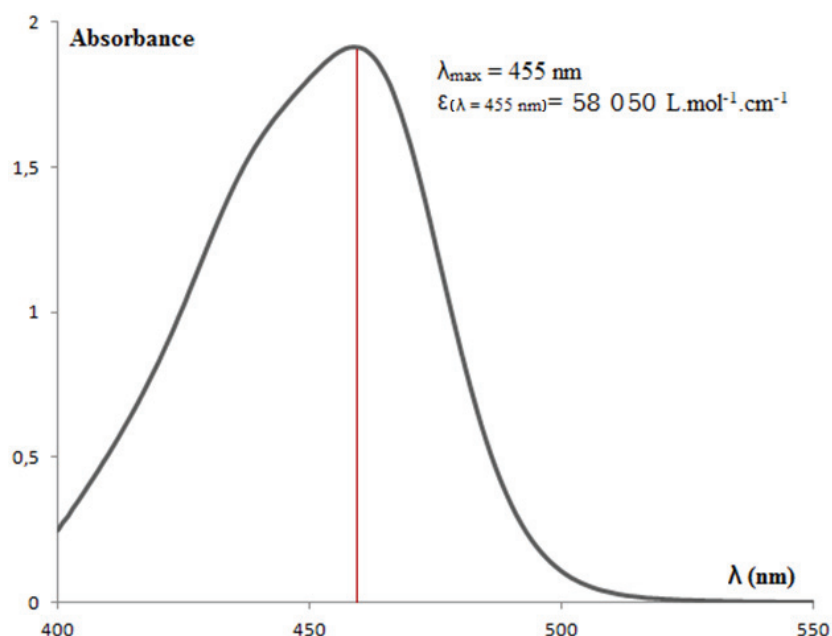


Figure 16 : Spectre d'absorption UV de la paradiméthylaminobenzaldazine ($\text{pH} = 2$, $[\text{Aldazine}] = 1,81.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

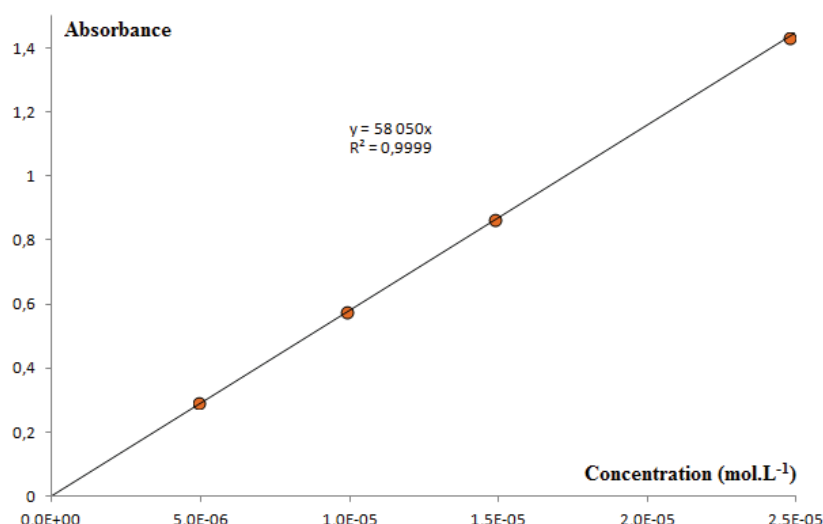


Figure 17 : Droite d'étalonnage en UV de l'hydrazine par dérivation au PDAB à $\lambda = 455$ nm.
([Aldazine] $\in [5,00.10^{-6} ; 2,50.10^{-5}]$ mol.L⁻¹, $T = 25$ °C)

Le protocole opératoire utilisé pour les dosages UV est le suivant :

- Préparation du réactif de dérivation PDAB :

Dans une fiole de 200 mL, sont introduits :

- 100 mL d'eau distillée,
- 3 g de PDAB,
- 38 g d'acide paratoluène sulfonique.

La fiole est ensuite complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée.

La solution obtenue a une concentration en PDAB de 0,1 mol.L⁻¹ et en acide paratoluène sulfonique de 1 mol.L⁻¹ (ajustement du pH à 2).

- Préparation de la solution d'hydrazine N₂H₄ à doser :

Dans une fiole de 50 mL, sont introduits successivement :

- 20 mL d'eau distillée,
- V mL de l'échantillon d'hydrazine à analyser, préalablement dilué, de manière à se situer dans la gamme de concentrations des solutions étalons étudiées,
- 10 mL de réactif PDAB (en excès),
- en cas de précipitation de l'azine, la solution est acidifiée par addition, goutte à goutte, d'acide chlorhydrique 1 N jusqu'à redissolution du précipité (réaction réversible).

La fiole est ensuite complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée. L'aldazine formée n'évolue plus au-delà de 20 minutes. L'erreur sur ce dosage est de 1 %.

2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

Le couplage GC/MS permet d'associer une technique de séparation et de quantification, à un système de détection et d'identification des molécules.

L'appareil utilisé est un chromatographe 6890N (Agilent Technologies) équipé d'un injecteur automatique 76826B, qui permet de s'affranchir de l'erreur liée à la non répétabilité du volume d'injection. Ce chromatographe est couplé à un spectromètre de masse 5970 (Agilent Technologies) équipé d'un analyseur quadripôle, dans lequel les molécules sont ionisées par impact électronique (70 eV).

Le logiciel Chemstation permet l'acquisition des spectres de masses selon deux modes :

- Mode Scan : le spectre de masse est constitué par l'ensemble des ions fragments sur une gamme m/z définie par l'opérateur (généralement $m/z > 20$ afin de s'affranchir du signal correspondant à l'eau). Sa lecture permet l'identification de la structure moléculaire des composés étudiés.
- Mode Sim : le spectre de masse est calibré, durant un temps défini par l'opérateur, sur un rapport m/z caractéristique du composé cible. Ce type d'acquisition permet une quantification extrêmement sensible ($\approx 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

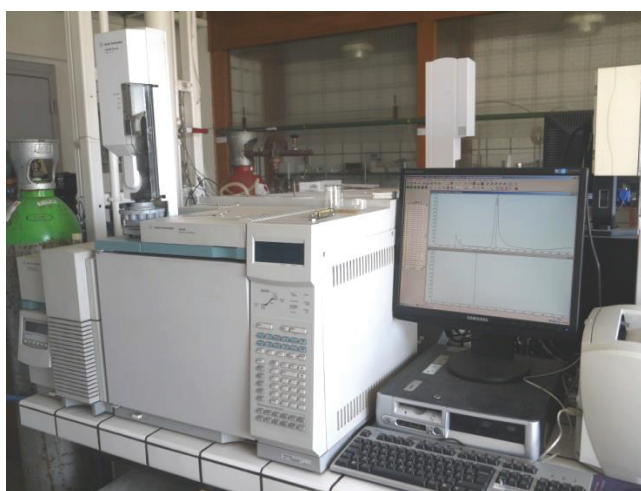
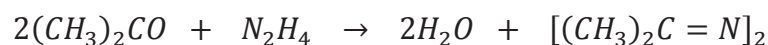


Figure 18 : Chromatographe 6890N couplé à un spectromètre de masse 5970 (Agilent Technologies)

Cette technique a été mise en œuvre pour le dosage de l'hydrazine après dérivation à l'acétone pour former l'hydrazone correspondante. La réaction de formation de l'hydrazone est la suivante (Selim et Warner (1978)⁸²) :



La réaction s'effectue à température ambiante et avec un excès d'acétone de manière à faire réagir la totalité de l'hydrazine.

Les conditions analytiques sont les suivantes :

- Température d'injection : 120 °C
- Injection mode split : 20/1, 1 µL injecté
- Colonne capillaire DB-1701 (d = 0,250 mm ; l = 30 m ; épaisseur du film = 0,25 µm ; phase stationnaire : 14 % cyanopropylphényl – 86 % diméthylpolysiloxane)
- Four : palier à 120 °C pendant 2 min ; rampe à 50 °C/min puis palier à la température finale de 230 °C pendant 2 min
- Débit d'hélium : 1 mL.min⁻¹
- Mode scan : m/z = 112

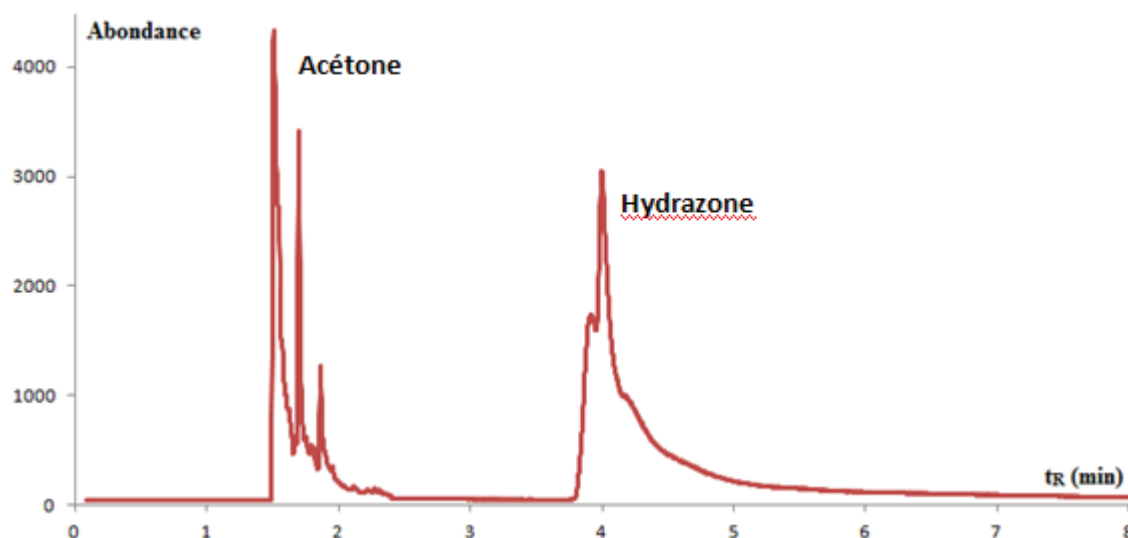


Figure 19 : Spectre de masse GC/MS d'une solution étalon contenant de l'hydrazine ($[\text{N}_2\text{H}_4] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) après dérivation à l'acétone ($t_R = 4 \text{ min}$)

Cette méthode proposée dans la littérature a été abandonnée en raison d'un manque de répétabilité.

Chapitre III

Synthèse de l'hydrazine N_2H_4

1.	Analyse des différentes réactions intervenant dans le procédé	55
1.1.	Réactions de formation et de dégradation de NH_2Cl	55
1.2.	Réactions de formation et de dégradations de l'hydrazine N_2H_4	60
2.	Modélisation cinétique	62
2.1.	Formulation du modèle	62
2.2.	Protocole expérimental et validation du modèle	63
2.3.	Validation	66
3.	Optimisation des conditions de synthèse de l'hydrazine	67
3.1.	Etude de l'influence des différents paramètres	67
3.2.	Conditions optimales de synthèse de N_2H_4 par voie Raschig	71

Afin de concevoir un procédé global d'obtention de l'hydrazine N₂H₄, il est nécessaire de définir et d'optimiser les conditions de synthèse avant de s'intéresser au protocole d'extraction. Dans ce chapitre, la synthèse de l'hydrazine par la voie Raschig sera présentée. L'optimisation des paramètres opératoires se fera sur la base d'un modèle cinétique formelle, préalablement validé par l'expérience.

La synthèse de l'hydrazine par le procédé Raschig (Delalu (1977)²⁶ ; El Khatib (1994)³¹) se fait en deux étapes consécutives : la formation de la monochloramine puis celle de l'hydrazine, par réaction avec l'ammoniac.

1. Analyse des différentes réactions intervenant dans le procédé

La première étape du procédé Raschig consiste à synthétiser la monochloramine NH₂Cl, composé instable devant être préparé in situ au moment de l'emploi. Ses conditions de synthèse sont parfaitement connues (Delalu (1977)²⁶) et doivent être rigoureusement maîtrisées avant d'aborder la réaction de formation de l'hydrazine.

1.1. Réactions de formation et de dégradation de NH₂Cl

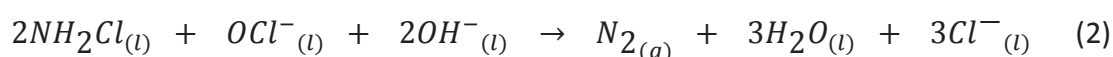
La monochloramine se forme par réaction d'une solution d'hypochlorite de sodium sur un excès d'ammoniac.



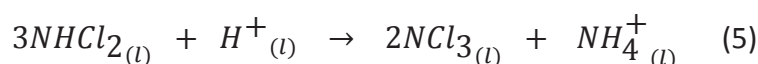
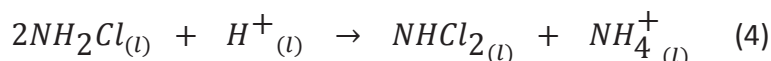
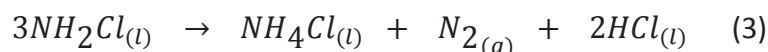
La réaction de formation de la monochloramine est instantanée, il nous est donc impossible d'étudier sa cinétique. Dans cette partie, nous allons nous attacher à décrire ses conditions de stabilité.

Les solutions aqueuses de NH₂Cl sont instables et évoluent en fonction du temps. La nature des produits formés et les vitesses de dégradation sont fortement influencées par les paramètres suivants : le pH, la concentration en ammoniac et la température.

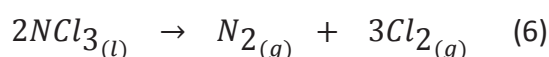
Pour obtenir des rendements quantitatifs, il est nécessaire que le mélange réactionnel présente un pH ≤ 12, afin d'éviter l'oxydation instantanée de la monochloramine naissante par les ions hypochlorites (Peyrot (1998)⁶⁴) selon la réaction :



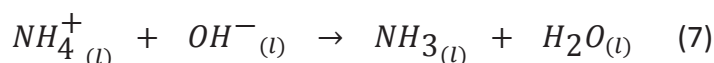
En milieu acide ou faiblement basique (par exemple à pH = 9), le processus de décomposition conduit à une acidification du milieu réactionnel et à la formation simultanée d'ions chlorures, de dichloramine, de trichloramine, d'ions ammonium et d'un dégagement d'azote (Delalu (1977)). En milieu concentré, ces réactions sont très exothermiques, la température augmente rapidement et porte la solution à ébullition. Ces phénomènes peuvent se traduire globalement par les réactions de dismutation suivantes :



A pH < 3, l'espèce prédominante est NCl₃, pour un pH compris entre 4 et 8 NHCl₂, et pour un pH ≥ 8 NH₂Cl (Delalu (1977)²⁶). La trichloramine NCl₃, instable en solution aqueuse, peut se décomposer de façon violente selon la réaction :



L'addition d'un sel d'ammonium de type (NH₄⁺)_α H⁺_β A^{(α+β)-} est la solution la plus appropriée car elle régénère l'ammoniac au fur et à mesure de sa consommation, créant ainsi un effet tampon quasi permanent (Delalu et al. (2003)²⁷).



Cette opération, qui conserve le titre en ammoniac constant, favorise cinétiquement la formation de la monochloramine au détriment de son oxydation par les ions hypochlorite.

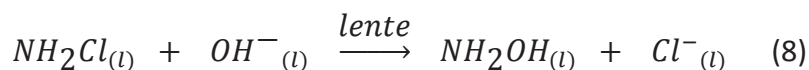
Ainsi, le pH de la solution, contrôlé par le rapport [NH₃]/[NH₄⁺], doit être maintenu dans des limites bien définies au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Les conditions optimales de préparation de la monochloramine nécessitent alors une concentration élevée ([NH₃] > [NaOCl]).

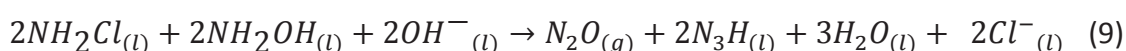
En milieu fortement alcalin (pH ≥ 12), la constante de vitesse de la réaction utile (1) est trop faible par rapport à la réaction d'oxydation (2). Compte tenu du rapport des constantes de vitesse, une augmentation de la concentration en NH₃ n'est pas suffisante pour limiter le temps de contact NH₂Cl/OCl⁻. Les solutions de chloramine se décomposent alors spontanément en fonction du temps.

L'hydrolyse basique de NH₂Cl a été étudiée par de nombreux auteurs (Anbar et Yagil (1962)⁴ ; McCoy (1954)⁵²). Cette décomposition alcaline consiste principalement en deux étapes :

- La première étape, selon Anbar et Yagil, correspond à une réaction lente de substitution de Cl⁻ par OH⁻, avec formation d'hydroxylamine (Anbar et Yagil (1962)⁴) :



- Dès sa formation, l'hydroxylamine, réagit sur une seconde molécule de NH₂Cl pour conduire au protoxyde d'azote N₂O :



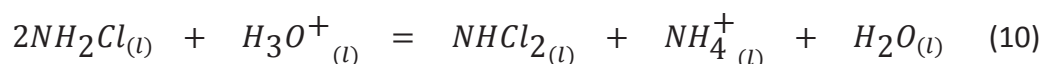
Ce dernier, très instable au contact de l'oxygène, conduit à la formation d'azote, de différents produits azotés, tels que le protoxyde d'azote (N₂O), l'hyponitrite (N₂O₂²⁻) et le peroxydinitrite (ONOO⁻) (Yagil et Anbar (1964)⁹⁹). Cette réaction pourrait transitoirement passer par l'intermédiaire hydroxylhydrazine, qui se décomposerait ensuite en NOH et NH₃ (Ferriol (1986)³⁴).

Le pH de la solution doit être maintenu dans des limites bien définies au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Dans la synthèse de la chloramine dans les conditions dites « classiques », où les concentrations initiales en NH₃ et NH₄⁺ sont respectivement égales à 3,6 mol.L⁻¹ et 2,38 mol.L⁻¹ (Darwich (2005)²⁵ ; Frangieh (2011)³⁵), il est démontré, qu'à une température donnée et une valeur fixée de pH, le taux de décomposition de la chloramine, défini par $\zeta = [NH_2Cl]/[NH_2Cl]_0$, est fonction du rapport $R = [NH_3]_T/[NH_2Cl]_0$ avec $[NH_3]_T = [NH_4^+] + [NH_3]$:

$$pH = -\log_{10} \left(\frac{(1 - \zeta) \left[2R + (1 - \zeta) - 4K_{md}K_a^{NH_4^+} \zeta^2 \right]}{4K_{md}\zeta^2} \right)$$

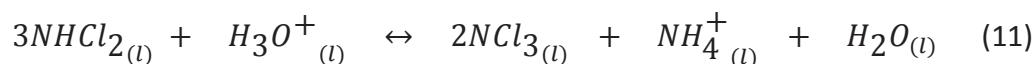
Les constantes K_i sont les constantes des équilibres en solution aqueuse suivants (a_j dénote l'activité chimique de l'espèce j)

- Conversion de monochloramine en dichloramine



$$K_{md} = \frac{a_{NHCl_2} \cdot a_{NH_4^+}}{a_{NH_2Cl}^2 \cdot a_{H_3O^+}} \quad (\text{Soulard et al. (1981)}^{86})$$

- Conversion de dichloramine en trichloramine



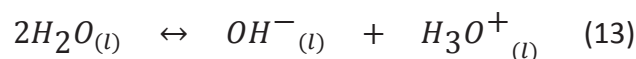
$$K_{dt} = \frac{a_{\text{NCl}_3}^2 \cdot a_{\text{NH}_4^+}}{a_{\text{NHCl}_2}^3 \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 1,7 \cdot 10^4 \quad (\text{Soulard et al. (1981)}^{86})$$

- Dissociation de NH₄⁺



$$K_a^{\text{NH}_4^+} = \frac{a_{\text{NH}_3} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}} = 10^{-9,25} \quad (\text{Lide (2010)}^{48})$$

- Dissociation de l'eau



$$K_{dt} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad (\text{Lide (2010)}^{48})$$

La figure 20 représente l'évolution théorique de ζ en fonction du pH, pour des valeurs de R comprises entre 0,1 et 5. Nous constatons que pour $R = 2$, le taux de décomposition est nul ($\zeta = 1$) à partir de pH = 10. Ainsi, pour des concentrations initiales en NH₃ et NH₄⁺ respectivement égales à 3,60 mol.L⁻¹ et 2,38 mol.L⁻¹, le pH moyen est voisin de 10 (9,42 < pH < 10,4). En conséquence, la concentration en monochloramine est parfaitement stabilisée (Darwich, 2005) dans des conditions classiques.

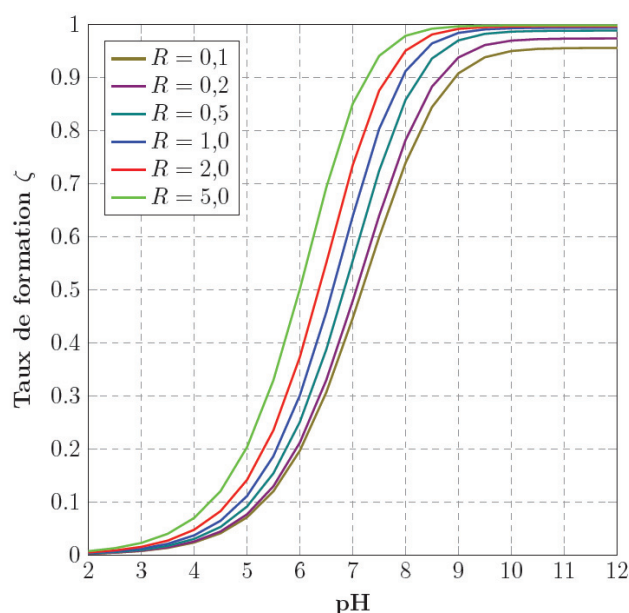


Figure 20 : Evolution du rapport $\zeta = [\text{NH}_2\text{Cl}]/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0$ en fonction du pH pour différentes valeurs de R à $T = 25\text{ °C}$

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de travailler avec une solution de monochloramine préparée dans des conditions dites « stœchiométriques ». Pour une réaction totale, un taux de dégradation de NH_2Cl nul et des coefficients d'activité des espèces en solution égaux à l'unité, nous pouvons tracer l'évolution du pH en fonction du taux d'avancement (Figure 21) à l'aide d'un système d'équations (Le (2012)⁴⁶).

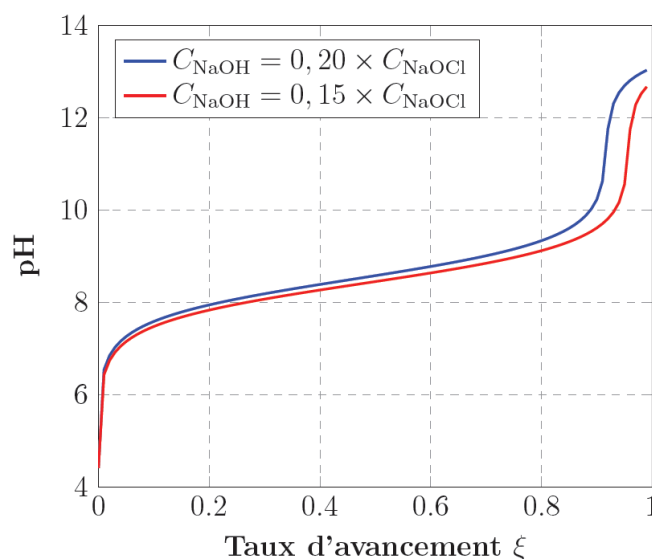


Figure 21 : Evolution du pH de la solution de chloramine au cours d'une synthèse en batch dans des conditions stoechiométriques ($C_{NaOCl}(0) = 2,4 \text{ mol.L}^{-1}$; $C_{NH_4Cl}(0) = 2,64 \text{ mol.L}^{-1}$) pour un taux de décomposition nul ($\zeta = 1$)

Nous pouvons en déduire qu'un excès de soude ($pH(NH_2Cl) > 12$) ne nuit pas à la synthèse de la chloramine. Il serait même adapté en terme de sécurité pour éviter que la solution ne s'acidifie pas et n'entraîne pas une décomposition brutale en trichloramine.

De plus, cet auteur a également montré qu'une solution de monochloramine préparée dans des conditions stœchiométriques pouvait se décomposer si elle était portée rapidement à une température de 50-60 °C (cf thermogramme de la Figure 22). Il faudra donc, au cours de la synthèse et après sa formation, maintenir la solution de chloramine à une température comprise entre -10 et -5 °C et à un pH compris entre 10 et 12, afin d'éviter une dégradation brutale de celle-ci.

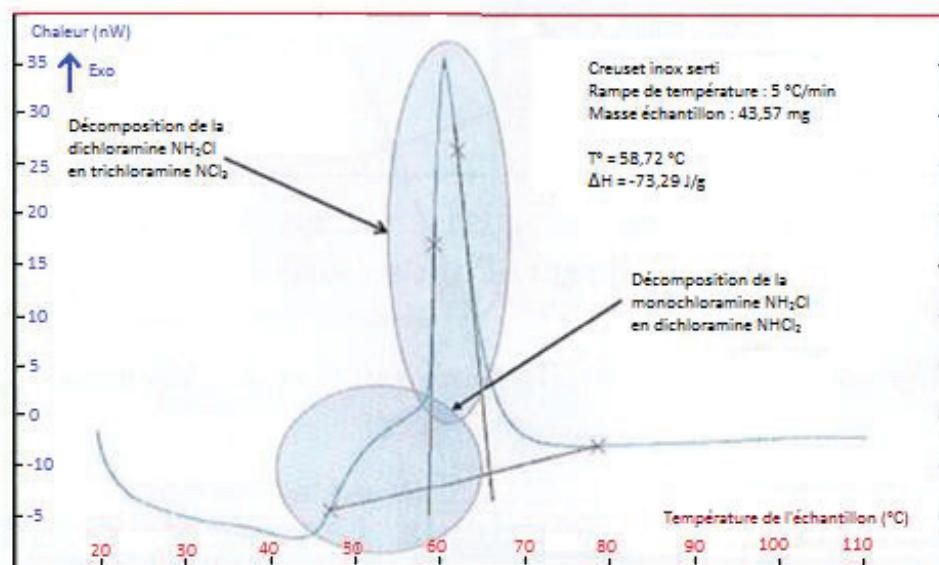


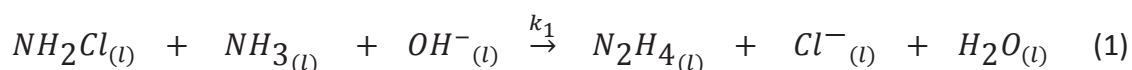
Figure 22 : Thermogramme DSC d'une solution de chloramine stœchiométrique (Le (2012)⁴⁶)

1.2. Réactions de formation et de dégradation de l'hydrazine

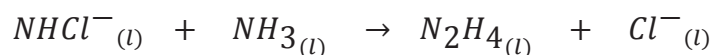
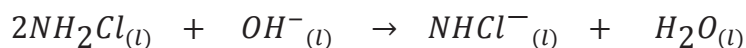
N₂H₄

Les réactions intervenant dans la formation et la dégradation de l'hydrazine N₂H₄ ont été décrites amplement dans la littérature (Anbar et Yagil (1962)⁴ ; Delalu (1977)²⁶ ; Ferriol (1983)³³).

L'hydrazine se forme par réaction entre de l'ammoniac en excès et de la monochloramine en milieu basique selon l'équation :



La réaction globale de formation de N₂H₄ est la résultante de deux mécanismes : l'un indépendant du pH et l'autre catalysé par les ions OH⁻.



La vitesse de formation v_1 s'écrit :

$$v_1 = k_1[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3]$$

Avec k_1 en L.mol⁻¹.s⁻¹

L'évolution de la constante de vitesse en fonction du pH et de la température se traduit par la relation suivante :

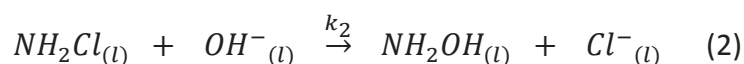
$$k_1 = \lambda_1 + \frac{\lambda'_1}{[H_3O^+]}$$

Les constantes λ_1 et λ'_1 s'expriment alors par les relations (Anbar et Yagil (1962)⁴) :

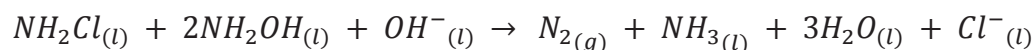
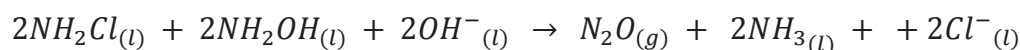
$$\begin{aligned} \lambda_1 &= A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) & E_1 &= 74,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & A_1 &= 1,05 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \\ \lambda'_1 &= A'_1 \cdot \exp\left(-\frac{E'_1}{RT}\right) & E'_1 &= 68,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & A'_1 &= 5,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

A ces réactions s'ajoutent des réactions parasites qui vont influencer majoritairement le rendement final en N₂H₄ :

- L'hydrolyse de la monochloramine par la soude en milieu basique (Anbar et Yagil (1962)⁴) :



L'hydroxylamine formée réagit instantanément avec NH₂Cl (Anbar et Yagil (1962)⁴) selon les réactions suivantes :



La réaction d'hydrolyse n'a jamais pu être démontrée de façon certaine car, dès sa formation, l'hydroxylamine est consommée spontanément par la chloramine en milieu basique. Cependant, l'identification des produits fait apparaître N₂, N₂O et NH₃ comme composés majoritaires (Riley (1953)).

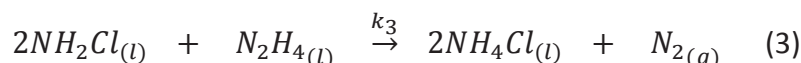
La modélisation de l'hydrolyse de la monochloramine en milieu basique est complexe et à un pH > 11 :

- La cinétique réactionnelle est d'ordre 1 par rapport à NH₂Cl et aux ions OH⁻ (Riley (1953)⁷¹ ; Anbar et Yagil (1962)⁴ ; Guidice (1989)³⁸)
- La constante de vitesse s'exprime par la relation suivante (Guidice (1989)³⁸) :

$$k_2 = \frac{2,55 \cdot 10^9}{[H_3O^+]} \exp\left(-\frac{19200}{T}\right)$$

Avec k_2 en mol.L⁻¹

- La réaction d'oxydation de l'hydrazine par la monochloramine :



Elle est également la résultante de deux mécanismes : l'un indépendant du pH, l'autre catalysé par les ions H⁺. La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'hydrazine et la constante k₃ s'exprime par l'équation (Delalu (1977)²⁶) :

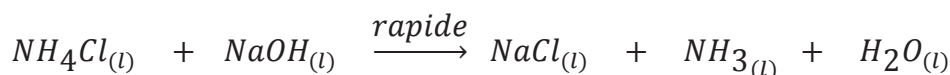
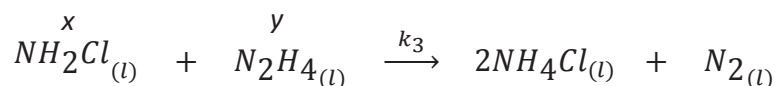
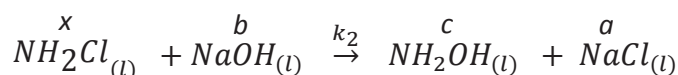
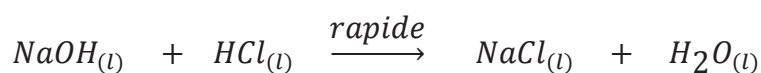
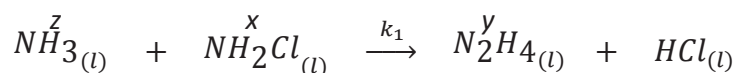
$$k_3 = (5.10^{-3} + 1,95.10^{10} \cdot [H_3O^+]) \cdot \exp \left[\frac{15100}{R} \left(\frac{1}{298,4} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Avec k₃ en L.mol⁻¹

2. Modélisation cinétique

2.1. Formulation du modèle

Compte tenu de l'analyse précédente, les principales réactions qui conditionnent le rendement au cours de la synthèse par la voie chloramine sont :



La connaissance des concentrations instantanées des principales entités réactionnelles et le calcul prédictif du rendement en fonction des concentrations des réactifs, du pH et de la température sont liés à la résolution du système d'équations différentielles défini par les lois de vitesse des réactions.

Les paramètres x, y, z, a, b, c et H désignent respectivement les concentrations en NH₂Cl, N₂H₄, NH₃, NaCl, NaOH, NH₂OH et H₂O.

Le système d'équations s'écrit alors :

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot x \cdot z + k_2 \cdot x \cdot b + k_3 \cdot x \cdot y$$

$$2 \frac{dy}{dt} = 2k_1 \cdot x \cdot z - k_3 \cdot x \cdot y$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_1 \cdot x \cdot z - k_3 \cdot x \cdot y$$

$$\frac{da}{dt} = k_1 \cdot x \cdot z + k_2 \cdot x \cdot b + k_3 \cdot x \cdot y$$

$$-\frac{db}{dt} = k_1 \cdot x \cdot z + k_2 \cdot x \cdot b + k_3 \cdot x \cdot y$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot x \cdot b$$

$$\frac{dh}{dt} = k_1 \cdot x \cdot z + k_3 \cdot x \cdot y$$

Avec les conditions initiales suivantes à t = 0 :

$$x(0) = x_0$$

$$a(0) = a_0$$

$$h(0) = h_0$$

$$y(0) = 0$$

$$b(0) = b_0$$

$$z(0) = z_0$$

$$c(0) = 0$$

Dans le cadre de ce travail, les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Mathcad® de calcul formel. Le système a été résolu numériquement par la méthode de Runge-Kutta.

2.2. Protocole expérimental et validation du modèle

Des essais expérimentaux ont été entrepris à partir de monochloramine stœchiométrique, afin de vérifier la validité du modèle cinétique développé précédemment.

2.2.1. Synthèse stœchiométrique de NH₂Cl



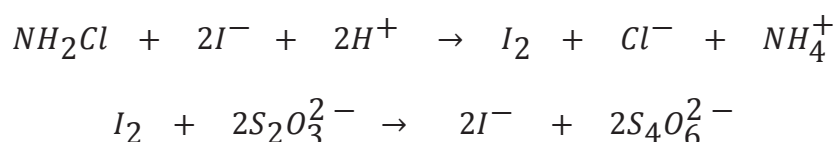
Lorsque de l'eau de Javel concentrée (50°chl., [NaOCl]₀ = 2,1 mol.L⁻¹) est additionnée, sans précaution particulière, à une solution concentrée de NH₄Cl ([NH₄Cl]₀ = 2,7 mol.L⁻¹) l'exothermie de la réaction provoque une augmentation de la température, associée à une acidification du milieu et à un dégagement gazeux de trichloramine NCl₃.

La monochloramine utilisée dans notre étude est préparée dans des conditions stœchiométriques (Delalu et al. (2003)²⁷). Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir deux volumes égaux de solutions d'eau de Javel et de NH₄Cl, avec les caractéristiques suivantes : [NaOH_(Javel)]₀ = 0,2.[NaOCl]₀ et [NH₄Cl]₀ = 1,1.[NaOCl]₀. La synthèse est réalisée dans un réacteur à double enveloppe borosilicaté (Figure 23). La température interne du réacteur et de l'ampoule de coulée est maintenue entre -10 et -5 °C, par circulation de fluide réfrigérant, afin d'absorber l'énergie dégagée par la réaction de synthèse ($\Delta_r H^\circ(\text{NH}_2\text{Cl}) = -22,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Duc Minh Le (2012))) et de limiter les réactions parallèles de dégradation. On introduit dans le réacteur 50 mL de solution de chlorure d'ammonium et dans l'ampoule de coulée, 50 mL de solution d'hypochlorite de sodium alcalinisée. Le temps de coulée de la solution de NaOCl est d'environ 30 minutes, afin de limiter une brusque montée de température dans le réacteur (réaction instantanée).

Lorsque toute la solution d'hypochlorite de sodium a été introduite dans le réacteur, la solution de chloramine formée est titrée par dosage iodométrique.

Doasage iodométrique

Les réactions impliquées dans ce dosage sont les suivantes :



Cette réaction de dosage est suivie par potentiométrie avec une électrode de platine combinée Metrohm 6.0451.100.

Le protocole opératoire est le suivant :

- 50 mL d'eau distillée,
- 5 mL d'acide acétique glacial (d = 1,08 g.mL⁻¹),
- 10 mL de solution d'iodure de potassium (C = 100 g.L⁻¹),
- V mL de la solution de chloramine à titrer.

Après agitation, le mélange est dosé par du thiosulfate de sodium 0,1 N à l'aide du titrateur automatique.

Le rendement en NH₂Cl obtenu est supérieur à 90%, pour une concentration en monochloramine de l'ordre de 1,0 mol.L⁻¹.

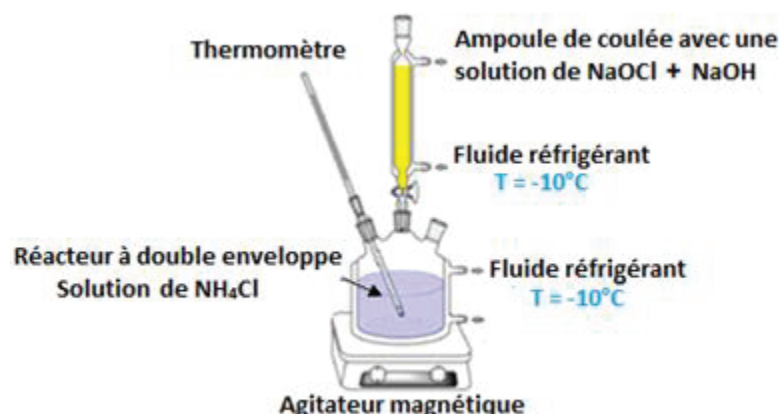
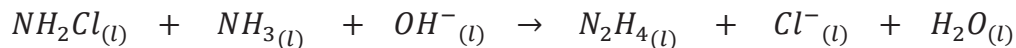


Figure 23 : Schéma du montage expérimental pour la préparation de monochloramine stœchiométrique

2.2.2. Synthèse de l'hydrazine N₂H₄



La synthèse de l'hydrazine est réalisée dans un réacteur à double enveloppe borosilicaté. La solution d'ammoniac NH₃ est placée dans le réacteur et additionnée de soude, afin de neutraliser le tampon résiduel, l'acide chlorhydrique libéré au cours de la réaction et d'obtenir le pH final souhaité (pH = 13,5 - 14), nécessaire à la stabilité des solutions de N₂H₄. La solution de monochloramine stœchiométrique préparée lors de la précédente étape est placée dans l'ampoule de coulée et maintenue à une température de -10 °C. Elle est ensuite introduite goutte à goutte dans le réacteur de synthèse (Figure 24).

A la fin de la coulée, la solution d'hydrazine est dosée par spectrométrie UV, après dérivation au paradiméthylaminobenzaldéhyde, en utilisant comme solution de référence l'eau (Chapitre II-2.2).

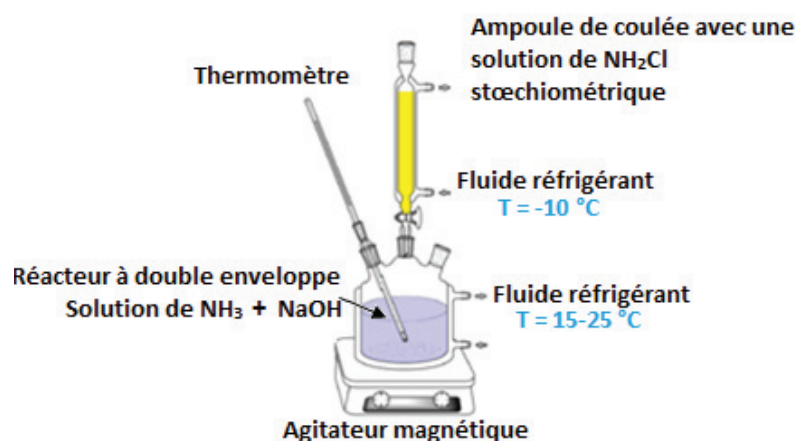


Figure 24 : Schéma du montage expérimental pour la préparation de l'hydrazine N_2H_4

2.3. Validation

Le modèle cinétique précédent a été intégré afin de calculer le rendement théorique en hydrazine, ainsi que la composition de la solution de synthèse finale. L'intégration du système d'équations différentielles a été effectuée à l'aide du logiciel de calcul Mathcad®.

Afin de vérifier sa pertinence, une série d'expériences a été réalisée puis comparée aux données théoriques, en faisant varier les paramètres température, pH_{final} ($[NaOH]_{final}$) et composition initiale en réactifs ($R = [NH_3]_0/[NH_2Cl]_0$). Nous avons rassemblé dans le tableau 2 les paramètres opératoires des différents essais ainsi les résultats comparés entre l'expérience et le modèle.

N° exp.	T (°C)	$[NaOH]_{final}$ (mol.L ⁻¹)	R	Rendement exp. (%)	Rendement mod. (%)	Déviaton (%)
1	25	0,3	50,7	60,3	58	2,3
2	25	0,3	100	68,6	71	2,4
3	25	0,7	97,1	71,9	73	1,1
4	15	0,3	51,8	51,7	54	2,3
5	15	0,3	96,3	64,5	67	2,5
6	15	0,7	98,1	72,0	70	2

Tableau 2 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et modélisés de synthèse de l'hydrazine

Les résultats calculés par le modèle sont très proches des valeurs expérimentales avec, en moyenne, de déviation de 2 %. Nous pouvons donc conclure sur la validité du modèle cinétique proposé.

On observe, à partir des résultats expérimentaux, que le rendement varie en fonction des paramètres opératoires. La détermination des conditions optimales de préparation, en vue d'un transfert à l'échelle industrielle, nécessite une étude systématique des paramètres directeurs. Dans cette optique, l'influence de l'excès d'ammoniac, du pH et de la température a été étudiée.

3. Optimisation des conditions de synthèse de l'hydrazine

3.1. Etude de l'influence des différents paramètres

Afin d'optimiser le rendement de la synthèse de l'hydrazine, nous allons étudier l'impact des trois paramètres suivants :

- la température de la réaction
- le pH final des liqueurs de synthèse
- le rapport des concentrations molaires initiales en réactifs $R = [\text{NH}_3]_0 / [\text{NH}_2\text{Cl}]_0$

L'étude de l'évolution du rendement en fonction de ces trois facteurs est réalisée par simulation numérique du modèle.

3.1.1. Température du réacteur de synthèse

Il est à noter que la réaction de formation de l'hydrazine est une réaction fortement exothermique avec $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) = -50,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Wagman et al. (1982)⁹³).

L'étude de l'influence de la température a été étudiée à l'aide du modèle précédent. Les conditions opératoires des différentes modélisations sont les suivantes :

- $10 < T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$
- $[\text{NaOH}]_{\text{final}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pH}_{\text{final}} = 13,7$
- $R = 30 ; 50 ; 100$
- $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 0,2 \text{ M}$

La Figure 25 montre l'évolution du rendement en fonction de la température pour les valeurs $R = 30, 50$ et 100 .

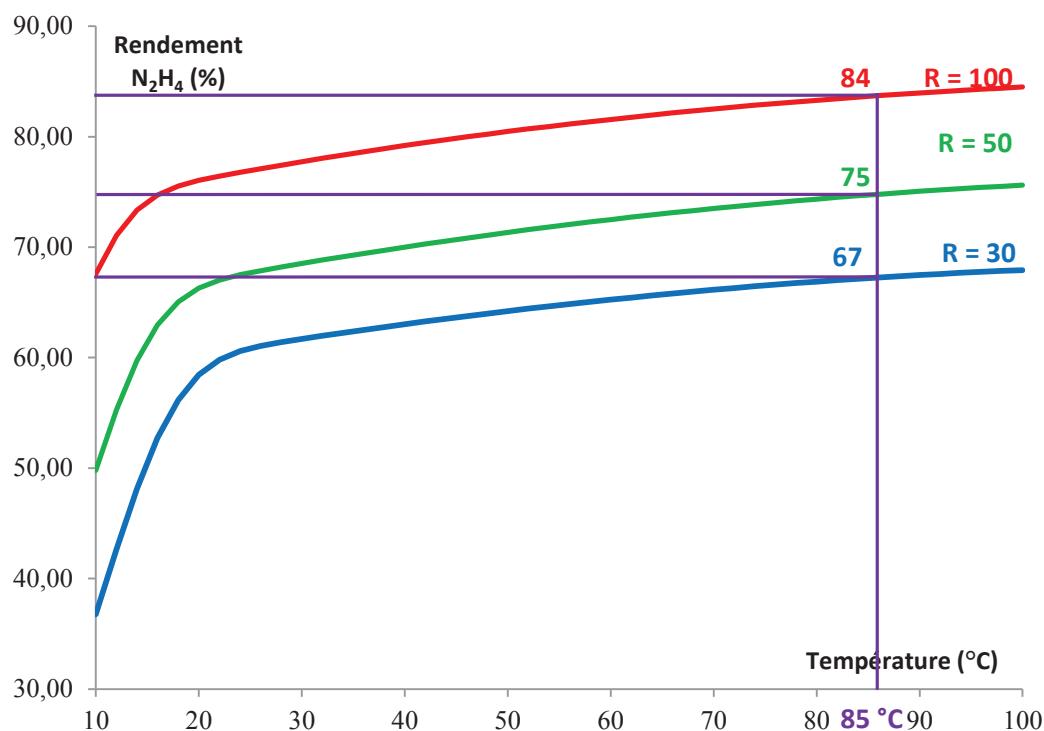


Figure 25 : Influence de la température sur le rendement en N_2H_4 pour $R = 30, 50$ et 100
 ($pH_{final} = 13,7$; $[NH_2Cl]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$)

Les observations dégagées de ces courbes sont les suivantes :

- le facteur température influence fortement le rendement pour des températures inférieures à 25°C ,
- pour des températures plus élevées, l'influence est moindre ($R = 50$: entre 70 et 85°C $\Delta\text{rendement} = 5\%$),
- l'impact de la température est majoré pour des rapports R plus faibles ($R = 30$: $\Delta T = 15^\circ\text{C}$, $\Delta\text{rendement} = 17\%$ et $R = 100$: $\Delta T = 15^\circ\text{C}$, $\Delta\text{rendement} = 8\%$).

Au vu de ces résultats, nous avons décidé de travailler à plus haute température afin d'avoir un rendement élevé (supérieur à 70%) pour un rapport R inférieur (économie de réactifs). Nous choisissons une température de synthèse de 85°C , car l'étape ultérieure de purification par démixtion liquide-liquide, est opérée à cette température comme nous le verrons au Chapitre V (Chapitre V-2.2.1.1.).

3.1.2. pH final du mélange réactionnel

La quantité de soude introduite au niveau des réactifs est ajustée afin d'obtenir le pH désiré en fin de synthèse. Nous allons étudier ici l'influence du pH_{final} sur le rendement final en N_2H_4 avec le modèle cinétique précédemment établi.

Les paramètres opératoires adoptés pour cette série de modélisations sont les suivants :

- $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $0,1 < [NaOH]_{final} < 1,0\text{ mol.L}^{-1} \rightarrow 12,89 < pH_{final} < 13,84$
- $R = 30 ; 50 ; 100$
- $[NH_2Cl]_0 = 0,2\text{ M}$

La Figure 26 montre l'évolution du rendement en N_2H_4 en fonction de la concentration finale en NaOH pour des rapports R de 30, 50 et 100.

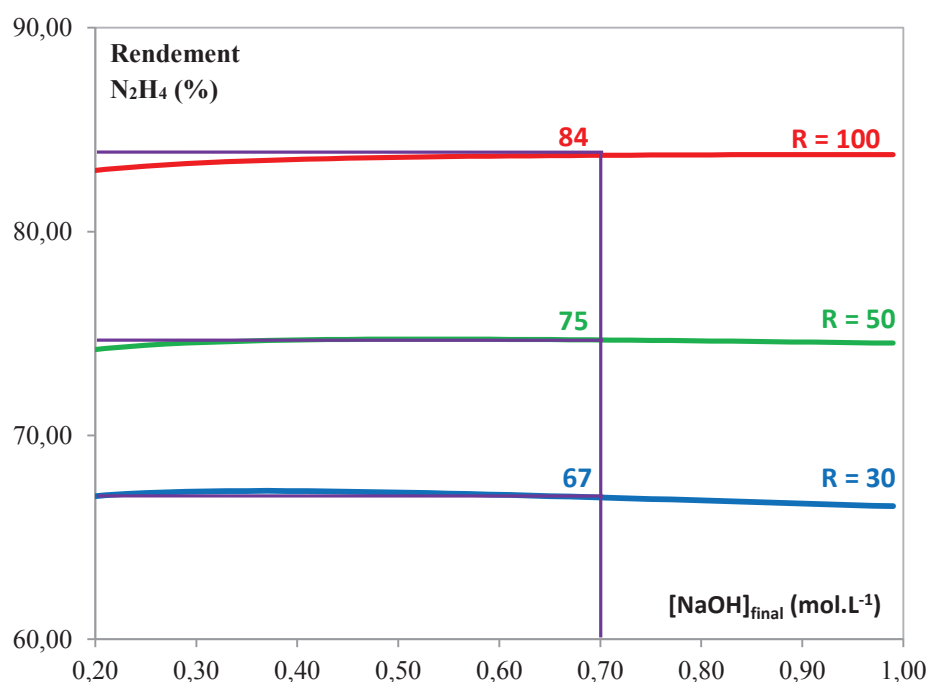


Figure 26 : Influence de $[NaOH]_{final}$ sur le rendement en N_2H_4 pour $R = 30, 50$ et 100 ($T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$; $[NH_2Cl]_0 = 0,2\text{ mol.L}^{-1}$)

Au vu de l'allure des courbes, nous observons que la concentration finale en soude influence peu le rendement final. De même, nous remarquons que le rapport R augmente le rendement.

Les vitesses de formation de l'hydrazine et d'hydrolyse de la chloramine augmentent avec le pH tandis que l'oxydation reste stable. Les conditions optimales concernant ce facteur résulteront d'un compromis. Nous choisissons donc une concentration intermédiaire en NaOH de $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 13,8$)

3.1.3. Rapport R des concentrations molaires initiales en réactifs

Nous savons qu'il est nécessaire, dans le procédé Raschig, d'utiliser un excès du réactif aminant par rapport à la chloramine, afin d'obtenir des rendements en hydrazine satisfaisants. Le but est de palier la réaction compétitive d'oxydation de l'hydrazine par la chloramine en favorisant la vitesse de la réaction utile.

Le paramètre que nous allons maintenant étudier est la composition des réactifs de départ. Dans cette modélisation, seul le rapport R variera, la température et le pH resteront inchangés, avec les valeurs optimales suivantes :

- $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$
- $[\text{NaOH}]_{\text{final}} = 0,7 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pH}_{\text{final}} = 13,8$
- $25 < R < 100$
- $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 0,2 \text{ M}$

La Figure 27 montre l'évolution du rendement en N_2H_4 en fonction du rapport $R = [\text{NH}_3]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0$.

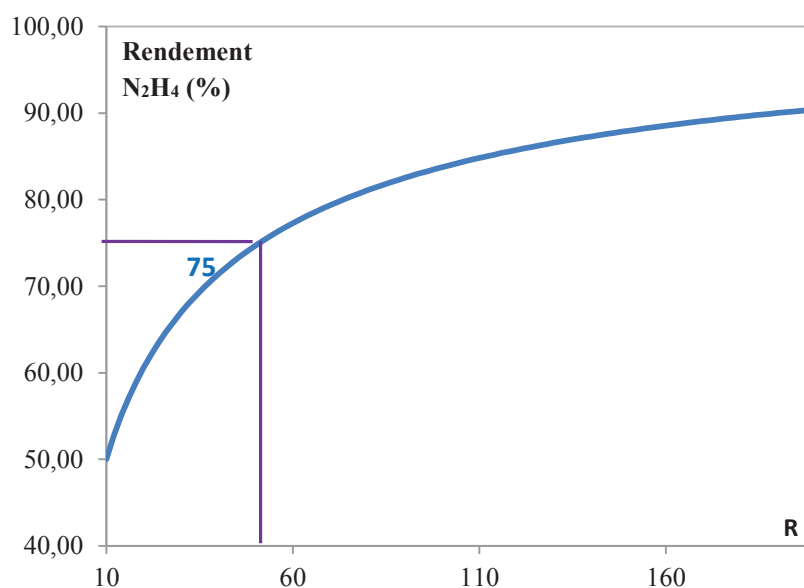


Figure 27 : Influence du rapport molaire des réactifs $R = [\text{NH}_3]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0$ sur le rendement en N_2H_4 ($T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{NaOH}]_{\text{final}} = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$)

Nous observons que le rendement en N_2H_4 augmente en fonction du rapport R, de manière significative pour R compris entre 25 et 80 ($\Delta R = 10$, $\Delta \text{rendement} = 10\%$) puis plus modérément au-delà de 80 ($\Delta R = 10$, $\Delta \text{rendement} = 2$).

Un rapport R élevé augmente la cinétique de formation de N_2H_4 au détriment de la réaction d'oxydation car il limite le temps de contact NH_2Cl/N_2H_4 . Cependant, industriellement, il faut rechercher un compromis entre le coût du recyclage du réactif au cours des opérations d'extraction et le rendement optimal. Nous choisissons alors un rapport R égal à 50.

3.2. Conditions optimales de synthèse de N_2H_4 par voie Raschig

Les résultats précédents nous permettent de conclure que les paramètres directeurs de la synthèse sont les suivants :

- $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$
- $[NaOH]_{\text{final}} = 0,7\text{ mol.L}^{-1}$ ($pH_{\text{final}} = 13,8$)
- $R = 50$ ($[NH_3]_0 = 10\text{ mol.L}^{-1}$; $[NH_2Cl]_0 = 0,2\text{ mol.L}^{-1}$)

La Figure 28 représente l'évolution des concentrations instantanées des différentes entités réactionnelles modélisée à l'aide du logiciel Mathcad®.

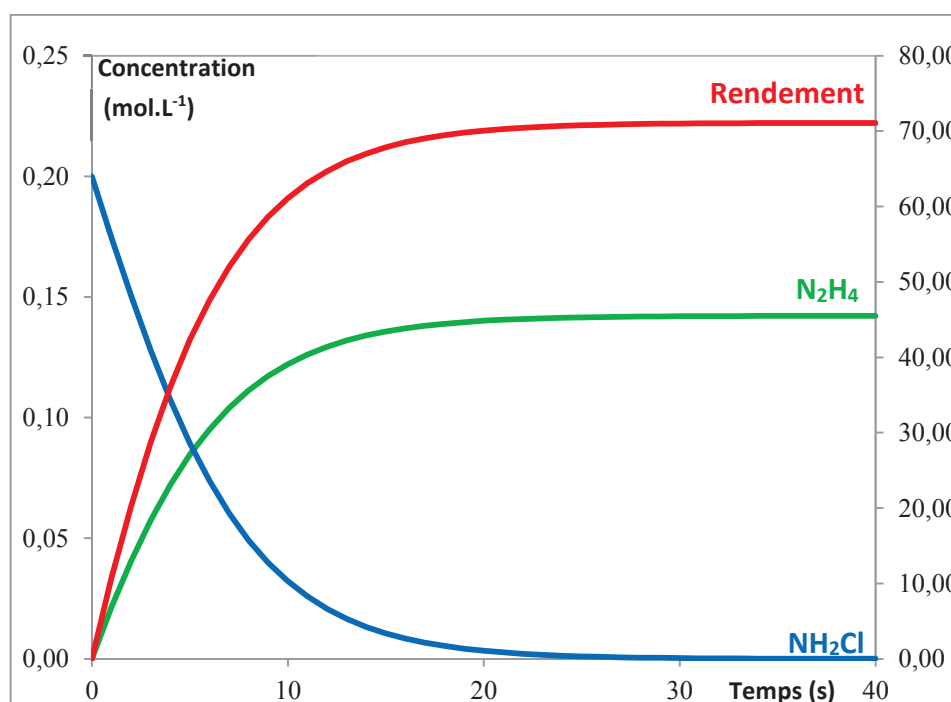


Figure 28 : Evolution des concentrations instantanées des réactifs et du rendement au cours du temps ($T = 85\text{ }^\circ\text{C}$; $pH = 13,8$; $R = 50$).

Le rendement final en N_2H_4 par rapport à la chloramine, dans ces conditions optimisées, est de l'ordre de 72 % et le temps de réaction de 30 s. Les compositions initiales et finales en réactif sont données dans le tableau 3.

mol.L^{-1}	$[\text{NH}_2\text{Cl}]$	$[\text{N}_2\text{H}_4]$	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_2\text{OH}]$	$[\text{NaOH}]$	$[\text{NaCl}]$	$[\text{H}_2\text{O}]$
$t = 0$	0,2	0	10	0	0,9	0,58	39,66
$t = \infty$	0	0,14	9,87	0,01	0,7	0,78	39,85

Tableau 3 : Compositions molaires initiales et finales du mélange de synthèse

Nous en déduisons la fraction massique de la solution :

	W
N_2H_4	0,005
NH_3	0,174
NaOH	0,029
NaCl	0,047
H_2O	0,745

Tableau 4 : Fraction massique de la solution de synthèse

Une solution titrant 0,005 en masse d'hydrazine est ainsi obtenue. Cette solution est très diluée. Son utilisation dans l'aérospatiale nécessite une fraction massique à plus de 0,99 en hydrazine. Il est donc indispensable de concentrer et de purifier le milieu réactionnel.

Dans cette perspective nous avons étudié et exploité les diagrammes de phases impliqués, à savoir le système :

- ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$
- ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$
- quaternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$.

4. Conclusion

Une analyse détaillée des données de la littérature nous a permis d'établir, en milieu basique, un modèle cinétique pertinent, validé par l'expérience. Ainsi, en appliquant ce modèle, nous avons pu étudier l'influence des différents facteurs (température, pH final, rapport des concentrations molaires initiales en réactifs) et dégager les paramètres optimaux. Ce modèle donne également accès aux concentrations instantanées et finales des différentes entités réactionnelles dans la solution brute de synthèse, en fonction des conditions opératoires. La connaissance de la composition globale du mélange est en effet indispensable lors de l'étude des diagrammes de phases impliqués et de l'optimisation du procédé.

Chapitre IV

Etude des équilibres entre phases

1.	Introduction	75
2.	Propriétés des corps purs	76
2.1.	Propriétés physico-chimiques	76
2.2.	Propriétés thermodynamiques	77
2.3.	Généralités sur les composés organiques volatils étudiés	77
3.	Systèmes binaires limites solide-liquide et liquide-vapeur	82
3.1.	Système binaire $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	82
3.2.	Système binaire $\text{H}_2\text{O-N}_2\text{H}_4$	85
3.3.	Système binaire solide-liquide $\text{NaOH-H}_2\text{O}$	88
3.4.	Système binaire solide-liquide $\text{NH}_3\text{-NaOH}$	89
3.5.	Système binaire solide-liquide $\text{N}_2\text{H}_4\text{-NaOH}$	89
4.	Systèmes ternaires	90
4.1.	Système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O-N}_2\text{H}_4\text{-NaOH}$	90
4.2.	Système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O-NH}_3\text{-NaOH}$	111
5.	Système quaternaire $\text{H}_2\text{O-NH}_3\text{-N}_2\text{H}_4\text{-NaOH}$	132

1. Introduction

Les mélanges réactionnels issus de la synthèse de l'hydrazine, par la voie Raschig, comme on l'a détaillé dans les précédents chapitres, sont complexes et l'hydrazine y est très diluée ($w = 0,03-0,04$). Des opérations d'extraction et de purification du produit utile sont alors indispensables afin d'obtenir un produit conforme aux spécifications attendues pour l'application spatiale ($\text{TOC} < 90 \text{ ppm}$, $w(\text{H}_2\text{O}) < 0,001$). Cela nécessite alors l'enchaînement de multiples étapes de séparation (distillations, cristallisations, démixtions), associé à des pertes du produit utile et du réactif à recycler. Afin d'augmenter le rendement du procédé d'extraction, il est primordial d'optimiser le nombre et les paramètres opératoires des opérations unitaires.

Dans le cadre de cette étude, une nouvelle stratégie de purification, reposant sur la présence d'une lacune de miscibilité liquide – liquide dans le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ sous pression, est envisagée. Cette voie est intéressante car :

- La distillation n'est pas envisageable pour purifier l'hydrazine :
 - Pour raison économique : les solutions de synthèse étant complexes et très diluées ($w(\text{H}_2\text{O})$ à : 0,7), la distillation consomme alors énormément d'énergie,
 - Pour raison de sécurité : les vapeurs d'hydrazine sont toxiques et instables.
- Le pouvoir démixtant de la soude dans le système ternaire de type $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ a déjà été démontré antérieurement ((Ayres (1945)⁹), ainsi que la tendance des amines à démixter. Nous pouvons donc supposer la présence d'une zone de démixtion très large et une courbe binodale tangente aux axes binaires, ce qui favorise une phase organique très concentrée et quasi anhydre (la monométhylamine : (Le (2012)⁴⁶), la 1,1-diméthylhydrazine, la N-aminopyrrolidine (Frangieh (2011)³⁵) et la N-aminopipéridine (Darwich (2005)²⁵).

Lors de la synthèse de l'hydrazine par voie Raschig, le rapport des concentrations molaires initiales des réactifs est de l'ordre de la centaine (Chapitre III-3.2.), l'amine va donc piloter le phénomène de démixtion par effet de solvant et entraîner l'hydrazine.

Notre étude va se porter, dans un premier temps, sur la détermination du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ à la pression atmosphérique. Puis, nous nous focaliserons sur le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ et une partie du quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NH}_3-\text{NaOH}$, afin de déterminer les paramètres optimaux de récupération de l'ammoniac et de l'hydrazine dans ce nouveau procédé.

2. Propriétés des corps purs

2.1. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des différents corps purs impliqués dans les équilibres entre phases étudiés sont présentées dans le tableau ci-dessous.

	Hydrazine	Ammoniac	Hydroxide de sodium
Numéro CAS	302-01-2	7664-41-7	1310-73-2
Formule chimique	N ₂ H ₄	NH ₃	NaOH
Aspect physique	Liquide huileux incolore	Gaz incolore liquéfié	Cristal blanc orthorhombique, hygroscopique
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	32,045	17,031	39,997
Masse volumique (g.cm ⁻³) à 20°C	1,0036	0,696	2,130
Solubilité	Soluble dans les solvants organiques, miscible dans l'eau en toute proportion	-	100 g / 100 g H ₂ O à 25°C
Indice de réfraction à T = 20°C	1,470	1,3944	1,3576
Toxicité	<ul style="list-style-type: none"> • Toxique par inhalation, contact avec la peau et ingestion • Très néfaste pour les environnements aquatiques • Fiche INRS n° 21 	<ul style="list-style-type: none"> • Toxique par inhalation • Eviter le rejet dans l'environnement • Fiche INRS n° 16 	<ul style="list-style-type: none"> • Provoque de graves brûlures • Fiche INRS n° 20

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques des corps purs (Lide (2010)⁴⁸)

2.2. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des différents corps purs impliqués dans les équilibres entre phases étudiés sont présentées dans le tableau suivant.

	Hydrazine	Ammoniac	Hydroxide de sodium
T_{fus} à $P = 1$ bar (°C)	1,4	-77,7	323
$T_{\text{éb}}$ à $P = 1$ bar (°C)	114	-33	1390
Point éclair T_f à $P = 1$ bar (°C)	38	Limite d'explosivité 15-28 %	-
Température critique T_c	340	132	-
Pression critique P_c (bars)	14,7	11,35	-
C_p° à 25°C (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-	35,630	-
Enthalpie de formation $\Delta H^\circ_{\text{form}}$ (kJ.mol ⁻¹)	50,63	-45,940	-416,9
Enthalpie de fusion $\Delta H^\circ_{\text{fus}}$ (kJ.mol ⁻¹)	1,4	23,33	6,60
Enthalpie de vaporisation $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ (kJ.mol ⁻¹)	41,8	5,66	175

Tableau 6 : Propriétés thermodynamiques des corps purs Lide (2010)⁴⁸⁾

2.3. Généralités sur les composés volatils étudiés

2.3.1. Pression de vapeur saturante de NH₃

Jusqu'au vingtième siècle, peu d'études ont été réalisées sur les solutions ammoniacales. Les travaux de ces chercheurs (Carius (1856)²⁰ ; Roscoe et Dittmar (1859)⁷³ ; Sims (1861)⁸³ ; Raoult (1874)⁶⁸ ; Konowalow (1884)⁴⁴ ; Mallet (1897)⁴⁹) se limitaient à la détermination des température normales d'ébullition de solutions aqueuses d'ammoniac.

Perman (1901, 1903)⁶¹⁻⁶² a étudié les courbes de pression de vapeur saturante pour des températures inférieures à 60 °C et pour une gamme de concentration allant de 0 à 0,225

en masse en NH_3 . Mollier (1908)⁵⁶ complète alors ces travaux jusqu'à des concentrations de l'ordre de 0,5 en masse en NH_3 .

Wilson et al. (1925)⁹⁷ mesurent ensuite les pressions de vapeur saturante pour des solutions aqueuses ammoniacales sur toute la gamme de concentration.

La compilation de l'ensemble de ces travaux donne ainsi accès aux abaques ($P_{\text{vap}}-T$) suivants pour les mélanges binaires $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$:

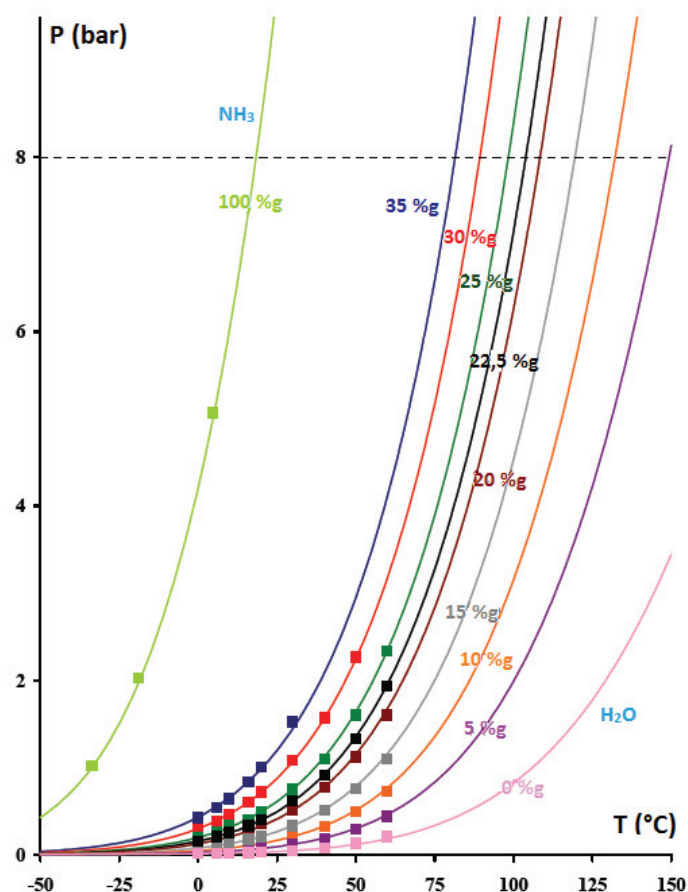


Figure 29 : Abaques $P_{\text{vap}}-T$ des solutions aqueuses ammoniacales (compositions exprimées en % massique de NH_3)

D'après la relation de Clapeyron, nous remarquons que la pression de vapeur saturante de NH_3 évolue de manière exponentielle avec la température, selon l'équation suivante (Wilson et al. (1925)) :

$$\log_{10} P_{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} = 16,41 - \frac{3757}{T}$$

Avec $P_{\text{sat}}(\text{NH}_3)$: la pression de vapeur saturante en mmHg

T : la température en K

D'après ces courbes, nous en déduisons que si l'on veut travailler avec des concentrations importantes en ammoniac (de l'ordre de 0,30 en masse en NH_3) et à des températures élevées (60-80 °C), il faudra utiliser un réacteur qui puisse supporter la pression (5-10 bar). Pour notre étude, nous avons donc choisi d'utiliser un réacteur en acier inoxydable ($P_{\text{max}} = 200 \text{ bar}$, $T_{\text{max}} = 150 \text{ °C}$).

2.3.2. Pression de vapeur saturante de N_2H_4

D'après les travaux de Scott et al. (1949)⁸¹, complétés par ceux de Hieber et Woerne (1934)⁴⁰, Chang et Gokcen (1968)²¹ et Marsh et Knox (1970)⁵⁰, la pression de vapeur saturante de l'hydrazine N_2H_4 peut s'exprimer par la relation empirique suivante :

$$\begin{aligned} \log_{10} P_{\text{sat}(\text{N}_2\text{H}_4)} &= -A - \frac{B}{T} + C.T - D.T^2 \\ &= -6,5060 - \frac{6,5388}{T} + 4,7914 \cdot 10^{-2} \cdot T - 4,9886 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \end{aligned}$$

Avec $P_{\text{sat}}(\text{N}_2\text{H}_4)$: la pression de vapeur saturante en mmHg

T : la température en K

La figure suivante représente l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'hydrazine en fonction de la température :

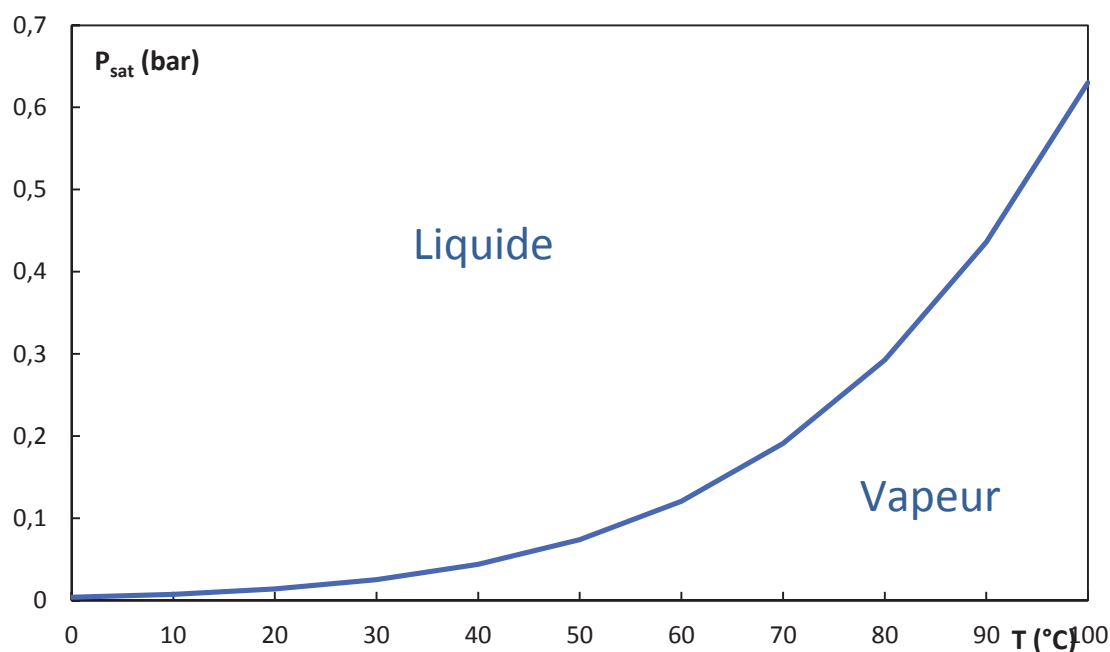


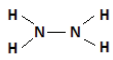
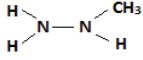
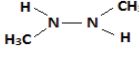
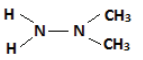
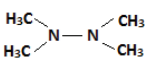
Figure 30 : Pression de vapeur saturante de N_2H_4 en fonction de la température (Marsh et Knox(1970)⁵⁰)

On constate qu'à des températures supérieures à 40 °C, la volatilité de l'hydrazine n'est plus négligeable ($P_{\text{vap}} > 6$ bar). Il faudra donc éviter de la chauffer, pour des raisons de sécurité (inflammabilité et toxicité), au-delà de cette température.

2.3.3. Comparaison des pressions de vapeurs saturantes des hydrazines d'usage courant

La compilation des différents travaux réalisés sur les hydrazines les plus fréquemment rencontrées nous permet de comparer les propriétés des vapeurs d'hydrazine entre elles.

Les différentes relations restituant les courbes de pressions de vapeur saturante en fonction de ces hydrazines sont répertoriées dans le tableau suivant :

Formule	Equation	Paramètres	Référence	$\Delta T / \Delta P$
N_2H_4 	$\log_{10} P_{\text{sat}} = -A - \frac{B}{T} + C \cdot T - D \cdot T^2$	$A = 6,5060$ $B = 653,88 \text{ K}$ $C = 47914 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ $D = 4,9886 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-2}$	Marsh et Knox (1970) ⁵⁰	0-100 °C 0,003-0,63 bar
MMH 	$\log_{10} P_{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2}$	$A = 7,1116$ $B = 1104,5711 \text{ K}$ $C = 152227,7 \text{ K}^2$	Aerojet General Corp. (1951) ²	0-100 °C 0,01-1,53 bar
SDMH 	$\log_{10} P_{\text{sat}} = A - B \cdot \log_{10} T - \frac{C}{T}$	$A = 39,352$ $B = 10,54$ $C = 3407 \text{ K}$	Aston et al. (1951) ⁶	0-100 °C 0,02-1,73 bar
UDMH 	$\log_{10} P_{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2}$	$A = 6,7358$ $B = 875,89 \text{ K}$ $C = 14,001 \text{ K}^2$	Aston et al. (1953) ⁷	0-100 °C 0,06-3,22 bar
TMH 	$\log_{10} P_{\text{sat}} = A - B \cdot \log_{10} T - \frac{C}{T}$	$A = 23,378$ $B = 5,311$ $C = 2426 \text{ K}$		0-100 °C 0,04-2,20 bar

MMH : Monométhylhydrazine, SDMH : 1,2-diméthylhydrazine, UDMH : 1,1-diméthylhydrazine et TMH : tétraméthylhydrazine

Tableau 7 : Compilation des différentes relations de $P_{\text{vap}} = f(T)$ des hydrazines les plus courantes

Sur la Figure 31, les courbes d'évolution des pressions de vapeur saturante des différentes hydrazines ont été superposées afin de mieux les comparer.

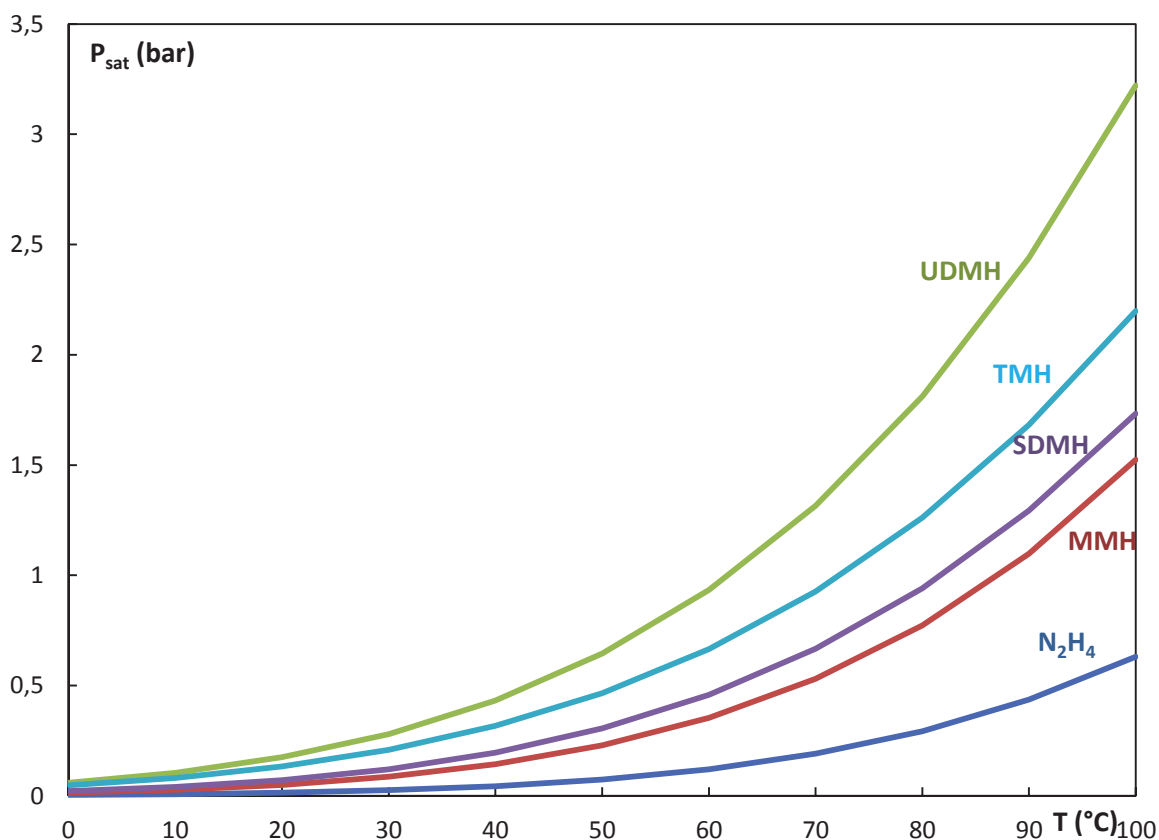


Figure 31 : Comparaison des courbes de pression de vapeur saturantes des hydrazines usuelles

A titre d'exemple, à une température de 80 °C, les valeurs de P_{sat} sont les suivantes :

- N₂H₄ : $P_{\text{sat}} = 0,29$ bar
- MMH : $P_{\text{sat}} = 0,77$ bar
- SDMH : $P_{\text{sat}} = 0,94$ bar
- TMH : $P_{\text{sat}} = 1,26$ bar
- UDMH : $P_{\text{sat}} = 1,81$ bar

La pression de vapeur saturante et donc la température d'un liquide est en relation avec le « degré » d'association des molécules entre elles dans le liquide. Plus elles sont solidement liées, plus il faut d'énergie pour rompre les interactions pour séparer les molécules et pour faire passer le liquide à l'état de vapeur (plus $T_{\text{éb}}$ augmente plus la volatilité diminue plus P_{sat} diminue).

Ainsi, les températures sont d'autant plus élevées que les interactions intermoléculaires sont fortes. Dans ce cas, 3 types d'interactions influencent les points d'ébullition :

- Les liaisons hydrogènes
- Les interactions dipôle-dipôle : augmentent avec le moment dipolaire de la molécule
- Les forces de London : augmentent avec le nombre d'électrons, c'est-à-dire avec la masse de la molécule

La température d'ébullition est donc globalement fonction du poids moléculaire et de la polarité de la molécule, elle-même fonction de la nature des atomes, de la structure (ramifiée, cyclique) et de la géométrie de la molécule.

3. Systèmes binaires limites solide-liquide et liquide-vapeur

Avant d'exploiter les différents systèmes ternaires et quaternaires impliqués dans les opérations unitaires d'extraction (démixtion, distillation), une étude des systèmes binaires limites solide-liquide et liquide-vapeur respectifs s'avère un pré requis indispensable.

3.1. Système binaire $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

3.1.1. Equilibres solide/liquide

L'existence des deux hydrates cristallins de l'ammoniac, $2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, a été démontrée par Pickering (1893a)⁶⁵, Ruppert (1909, 1910)⁷⁴⁻⁷⁵ et Smits et Postma (1911)⁸⁴. Les caractéristiques de ces deux composés définis sont les suivantes :

	T (°C)	w(NH_3)	Nature de la fusion
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	-79,9	0,49	Congruente
$2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	-79,1	0,65	Congruente

Tableau 8 : *Caractéristiques des hydrates $2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$*

Elliott (1924)³² a ensuite tracé l'intégralité des courbes de liquidus sur toute la gamme de concentrations.

Tillner-Roth et Friend (1998)⁸⁹ ont finalement compilé l'ensemble des données de la littérature afin de tracer le diagramme isobare $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ complet, présenté Figure 32.

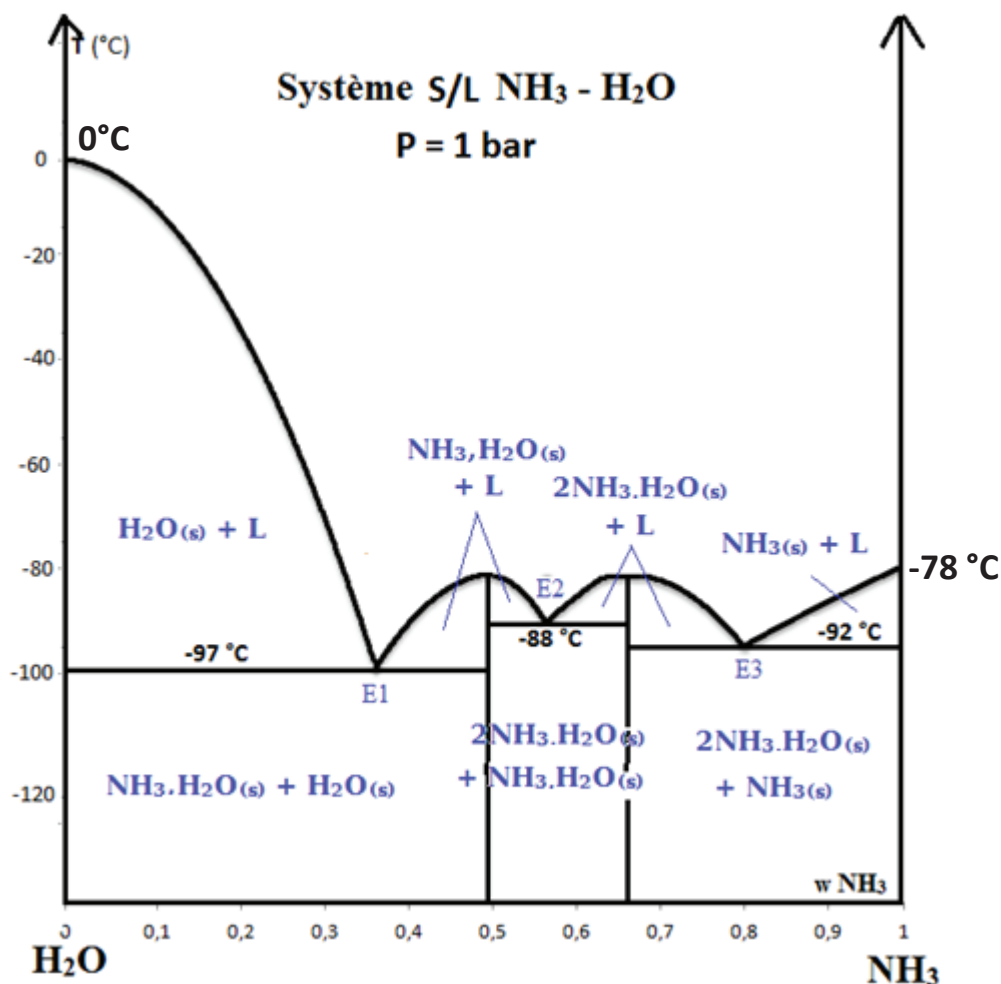


Figure 32 : Système binaire solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$; $P = 1 \text{ bar}$ (Elliott (1924)³² ; Hogenboom et al. (1997)⁴² ; Tillner-Roth et Friend (1998)⁸⁹)

Les caractéristiques des trois réactions invariantes du système binaire isobare solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ sont les suivantes :

Phases en équilibre	Nature	T ($^{\circ}\text{C}$)	$w(\text{NH}_3)$
$L_{E1} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	Eutexie	-97	0,370
$L_{E2} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	Eutexie	-88	0,573
$L_{E3} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{s})$	Eutexie	-92	0,806

Tableau 9 : Coordonnées des invariants ternaires du système binaire solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$; $P = 1 \text{ bar}$ (Elliott, 1924)³²

Dans le domaine de température étudié expérimentalement (60-85°C), ces deux hydrates n'apparaissent pas dans les diagrammes.

3.1.2. Equilibres liquide/vapeur

Les équilibres liquide-vapeur du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ ont été étudiés sous de multiples pressions ($0,5 < P < 20$ bar) (Polak et Lu (1975)⁶⁷ ; Guillevic et al. (1985)³⁹ ; Barhoumi et al. (2004)¹¹). Cette multiplicité des études s'explique par les nombreuses applications de NH_3 notamment dans les secteurs :

- de l'agriculture : utilisation dans la synthèse des engrais,
- de la chimie : réactif de base des amides, imides et acide nitrique
- de la réfrigération : en tant que fluide frigorigène.

L'évolution en fonction de la pression des systèmes binaires isobares liquide-vapeur $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ est reportée dans la figure suivante :

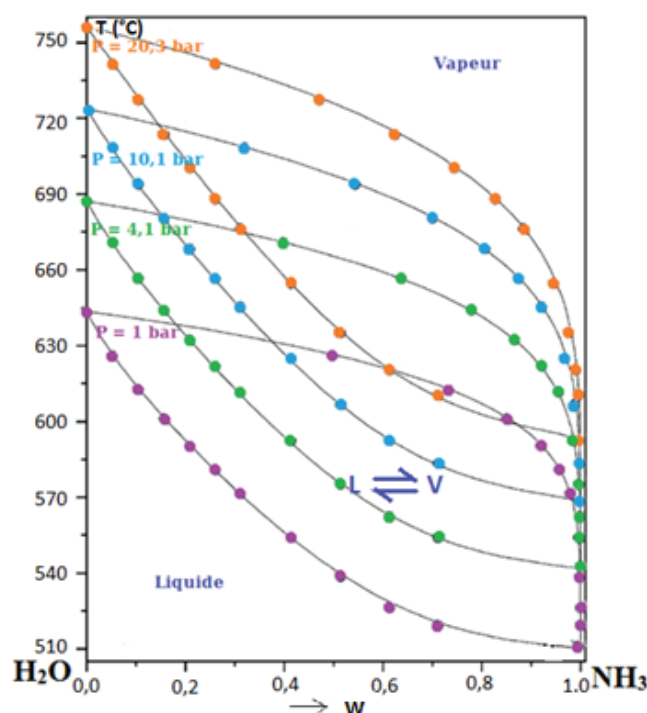


Figure 33 : Diagrammes binaires liquide-vapeur $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$; $1 < P < 20,3$ bar
(Barhoumi et al (2004)¹¹)

L'évolution des courbes d'ébullition et de rosée en fonction de la pression montre que des pressions faibles permettent une extraction facilitée de l'ammoniac pur en phase vapeur.

3.2. Système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$

3.2.1. Equilibres solide/liquide

Le système binaire isobare solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ a été largement étudié, notamment par Mohr et Audrieth (1949)⁵⁵. Ces auteurs ont, par une étude approfondie sur toute la gamme de concentrations en hydrazine, déterminé l'intégralité des courbes de liquidus. L'allure parabolique caractéristique a ainsi permis de mettre en évidence la présence d'un hydrate à fusion congruente, le monohydrate d'hydrazine $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($w(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,64$, $T_{\text{fus}} = 51,7^\circ\text{C}$, $T_{\text{eb}} = 119^\circ\text{C}$), et de deux transformations invariantes eutectiques positionnées de part et d'autre de ce dernier.

Hill et Sumner (1951)⁴¹ ont ensuite mesuré les coordonnées de ces deux invariants eutectiques : E_1 ($T_{E1} = -87^\circ\text{C}$, $w(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,41$) et E_2 ($T_{E2} = -54^\circ\text{C}$, $w(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,69$).

L'étude de ce système a ensuite été complètement reprise par McMillan (1965), en utilisant la méthode de l'analyse thermique par courbe d'échauffement afin de compléter le diagramme. Le système binaire isobare solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ est représenté Figure 34. ($P = 1 \text{ bar}$).

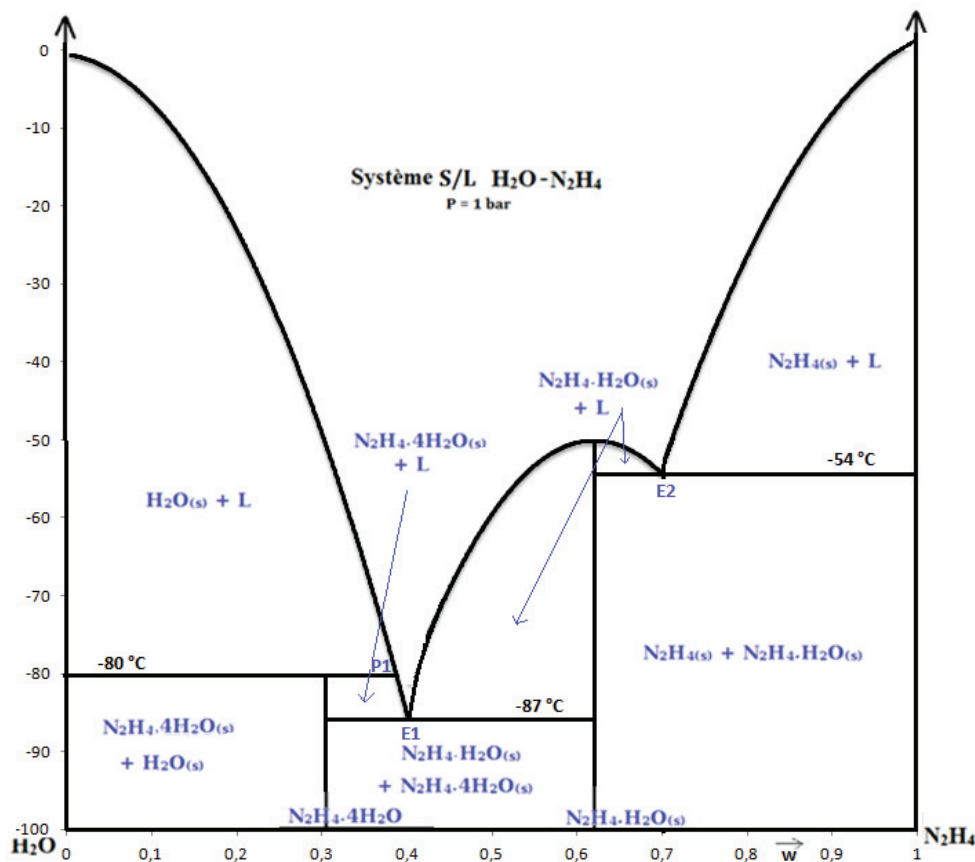


Figure 34 : Système binaire solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$; $P = 1 \text{ bar}$ (McMillan (1965)⁵³)

Sur ce diagramme, nous observons deux hydrates stables pour l'hydrazine : $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à fusion congruente ($T_{\text{fus}} = -51,7\text{ }^\circ\text{C}$, $w(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,64$) et $\text{N}_2\text{H}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à fusion non congruente associée à une décomposition péritectique ($T_{\text{fus}} = -80\text{ }^\circ\text{C}$, $w(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,31$).

Les réactions invariantes caractéristiques du système binaire isobare solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ sont détaillées dans le tableau suivant :

Phases en équilibre	Nature	T (°C)	w(N ₂ H ₄)
$\text{L}_{\text{P1}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	Péritexie	-80	0,31
$\text{L}_{\text{E1}} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	Eutexie	-87	0,41
$\text{L}_{\text{E2}} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{N}_2\text{H}_{4(\text{s})}$	Eutexie	-54	0,69

Tableau 10 : Coordonnées des invariants ternaires du système binaire solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ à $P = 1\text{ bar}$ (McMillan (1965)⁵³)

Dans le domaine de température (10-85 °C) étudié expérimentalement, ces deux hydrates n'apparaissent pas dans les équilibres.

3.2.2. Equilibres liquide/vapeur

Il existe très peu de travaux antérieurs à 1975 sur les données d'équilibre liquide-vapeur dans le système $\text{N}_2\text{H}_4-\text{H}_2\text{O}$, en particulier à la pression atmosphérique.

En 1975, Burtle (1955)¹⁸ a réalisé une étude complète du diagramme liquide-vapeur $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ et a ainsi mis en évidence la présence d'un azéotrope à maximal ($T_{\text{eb}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$).

Plus tard, Uusitalo (1961)⁹¹ a mesuré la composition à l'équilibre des phases liquides et vapeurs jusqu'à des pressions de 100 bar : Le changement de pression a alors un faible impact sur l'évolution de l'équilibre liquide-vapeur.

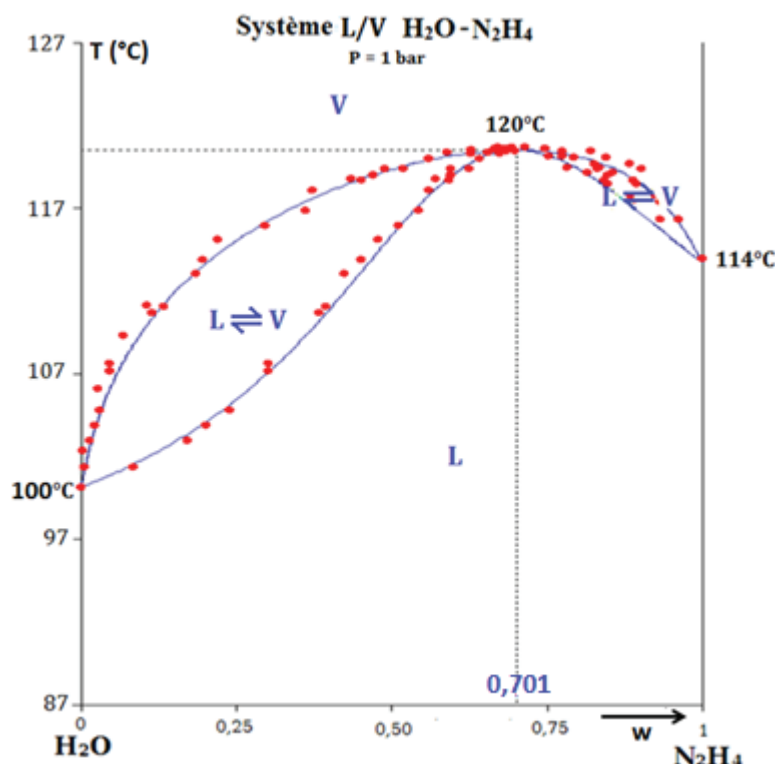


Figure 35 : *Système binaire isobare liquide-vapeur $H_2O-N_2H_4$; $P = 1$ bar (Burtle, 1955)¹⁸*

On observe l'apparition d'un azéotrope négatif de coordonnées ($T_{éb} = 120$ °C ; $w(N_2H_4) = 0,701$).

L'obtention d'hydrazine anhydre est donc impossible par simple distillation. On obtient au mieux un mélange titrant à 0,701 en masse d'hydrazine. Une rupture de l'azéotrope par des méthodes alternatives doit donc être envisagée. Pour cela, trois solutions existent :

- Distillation ternaire avec ajout d'un entraîneur (ex : EDA)
- Pré-concentration par relargage à la soude
- Séparation membranaire

Ces techniques ont déjà été détaillées dans le Chapitre I-3.

3.3. Système binaire solide-liquide NaOH-H₂O

Pickering (1893b)⁶⁶ réalisa la première étude de ce système binaire en utilisant la méthode des solubilités. Il a ainsi mis en évidence un nombre important d'hydrates de soude et tracé les différentes courbes de liquidus associées.

Von Antropoff et Somner (1926)⁵ ont ensuite complété ce diagramme en y ajoutant la branche du liquidus relative à la soude anhydre. L'étude a été complètement reprise par Rollet et Cohen-Adad (1964)⁷², en couplant la méthode des solubilités et celle de l'analyse thermique par courbe d'échauffement. Les différents équilibres solide-liquide mettent en évidence six hydrates stables qui, pour une molécule de NaOH, comportent : 7, 5, 4, 3,5, 2 et 1 molécules de H₂O (Figure 36).

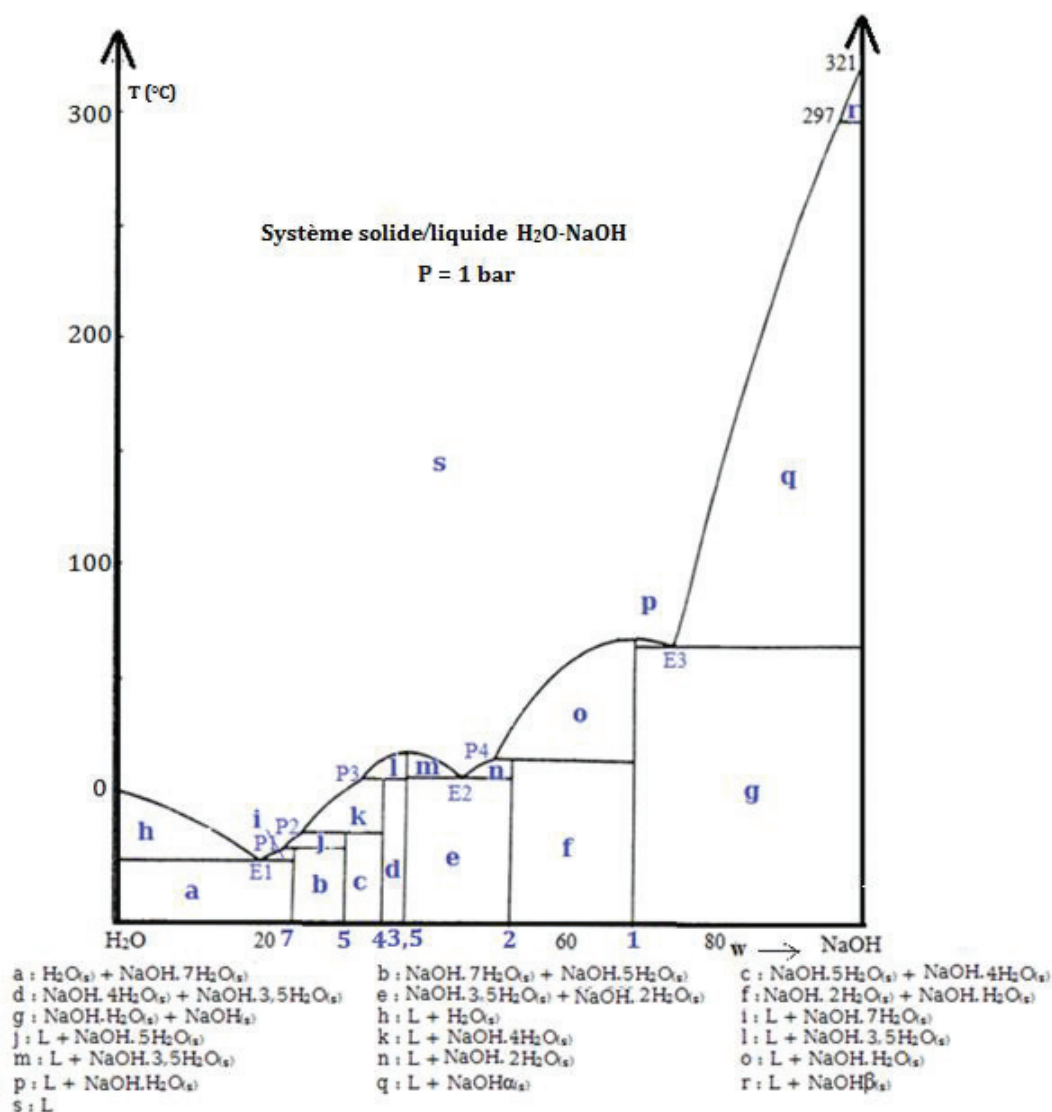


Figure 36 : Système binaire solide-liquide H₂O-NaOH ; P = 1 bar
(Von Antropoff et Somner (1926)⁵ ; Rollet et Cohen-Adad (1964)⁷²)

Les réactions invariantes caractéristiques du système binaire isobare H₂O-NaOH sont les suivantes :

Phase en équilibre	Nature	T (°C)	w(NaOH)
$L_{E1} \rightleftharpoons NaOH.7H_2O_{(s)} + H_2O_{(s)}$	Eutexie	-29	0,186
$L_{P1} + NaOH.5H_2O_{(s)} \rightleftharpoons NaOH.7H_2O_{(s)}$	Péritexie	-24	0,223
$L_{P2} + NaOH.4H_2O_{(s)} \rightleftharpoons NaOH.5H_2O_{(s)}$	Péritexie	-18	0,247
$L_{P3} + NaOH.3,5H_2O_{(s)} \rightleftharpoons NaOH.4H_2O_{(s)}$	Péritexie	5	0,324
$L_{E2} \rightleftharpoons NaOH.3,5H_2O_{(s)} + NaOH.2H_2O_{(s)}$	Eutexie	6	0,468
$L_{P4} + NaOH.H_2O_{(s)} \rightleftharpoons NaOH.2H_2O_{(s)}$	Péritexie	12	0,505
$L_{E3} \rightleftharpoons NaOH.H_2O_{(s)} + NaOH\alpha_{(s)}$	Eutexie	62	0,740

Tableau 11. Coordonnées des invariants du système binaire solide-liquide H₂O-NaOH ;
P = 1 bar (Pickering (1893b)⁶⁶ ; Von Antropoff et Somner (1962)⁵ ; Rollet et Cohen Adad (1964)⁷²)

On distingue deux hydrates à fusion congruente : NaOH.3,5H₂O (*T*_{fus} = 16 °C, w(NaOH) = 0,388) et NaOH.H₂O (*T*_{fus} = 65 °C, w(NaOH) = 0,694). C'est ce monohydrate qui nous intéressera plus particulièrement dans les conditions expérimentales de notre étude. Il cristallise sous la forme de cristaux orthorhombiques (Chretien et al. (1966)).

Tous les autres hydrates de l'hydroxyde de sodium sont des composés à fusion non congruente. Deux espèces sont entièrement métastables : NaOH.4H₂O β et NaOH.3H₂O.

3.4. Système binaire solide-liquide NH₃-NaOH

A notre connaissance, il n'existe aucune étude dans la littérature se rapportant à celle du système binaire solide-liquide NH₃-NaOH. Pour pallier à ce manque de données, nous avons réalisé plusieurs mélanges binaires NaOH-NH₃ à différentes températures (25, 60 et 85 °C) à une pression comprise entre 1 et 5 bar. Dans le domaine de température étudié, nous avons constaté que la soude était insoluble dans l'ammoniac.

3.5. Système binaire solide-liquide N₂H₄-NaOH

De même, aucune référence n'existe dans la littérature sur l'étude du système binaire solide-liquide N₂H₄-NaOH. Dans le domaine de température étudié (10 – 40 °C), nous avons remarqué que la soude était insoluble dans l'hydrazine.

4. Systèmes ternaires

4.1. Système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$

Dans cette partie, l'étude du diagramme de phase du système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ a été réalisée à la pression atmosphérique, afin de conclure sur la pertinence des conditions d'extraction de l'hydrazine par démixtion liquide – liquide.

Cet équilibre intervient dans le procédé traditionnel de synthèse de la HPH (High Purity Hydrazine), lors de l'étape de démixtion liquide-liquide par ajout de soude sur la solution azéotropique $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$, obtenue après stripping de NH_3 puis distillation azéotropique sous pression atmosphérique.

4.1.1. Etude bibliographique

C'est à partir de 1949, que Penneman et Audrieth (1949) s'intéresse au diagramme isobare ternaire liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$. Dans l'optique d'extraire l'hydrazine produite par le procédé Raschig par démixtion liquide-liquide, il a ainsi réalisé cinq isothermes différentes à la pression atmosphérique : 50, 60, 70, 90 et 100 °C.

Ces résultats sont compilés dans le tableau suivant :

Température (°C)	Phase aqueuse w		Phase organique w		Phases en équilibre
	N_2H_4	NaOH	N_2H_4	NaOH	
100	0,057	0,703	0,927	0,024	(R) + (O) + $\text{NaOH}_{(s)}$
	0,063	0,697	c	c	$L_{aq} + L_{org}$
	0,092	0,629	0,875	0,03	"
	0,155	0,544	0,806	0,064	"
	0,232	0,461	0,706	0,116	"
	0,329	0,378	0,59	0,191	"
	0,459	0,279	0,459	0,279	Point critique K_c^a
			0	0,794	Solubilité de NaOH : S^e
90	..	d	0,981	0,001	Liq + $\text{NaOH}_{(s)}$
	0,93	0,010	Liq + $\text{NaOH}_{(s)}$
	0,059	0,693	0,922	0,02	(R) + (O) + $\text{NaOH}_{(s)}$
	0,064	0,684	0,916	0,021	$L_{aq} + L_{org}$
	..	c	0,908	0,023	"
	0,078	0,625	0,895	0,026	"
	0,093	0,628	0,877	0,034	"

	0,159	0,542	..	c	"
	0,166	0,534	..	c	"
	0,18	0,518	..	c	"
	0,199	0,498	0,751	0,092	"
	0,21	0,486	..	c	"
	0,219	0,478	0,726	0,108	"
	0,253	0,449	0,689	0,126	"
	0,35	0,369	0,57	0,208	"
	0,456	0,282	0,456	0,282	Point critique K _c ^a
			0	0,776	Solubilité de NaOH : S ^e
70	0,067	0,676	0,909	0,032	(R) + (O) + NaOH _(s)
	0,068	0,669	..	c	L _{aq} + L _{org}
	0,078	0,653	0,900	0,024	"
	0,09	0,63	0,879	0,036	"
	0,152	0,549	..	c	"
	0,175	0,52	0,78	0,08	"
	0,237	0,458	0,705	0,121	"
	0,336	0,375	0,577	0,201	"
	0,454	0,285	0,454	0,285	Point critique K _c ^a
			0	0,77	Solubilité de NaOH : S ^e
60	..	d	0,92	1,8	Liq + NaOH _(s)
		d	0,914	0,02	(M) + NaOH.H ₂ O _(s) + NaOH _(s)
		d	0,9	0,03	Liq + NaOH.H ₂ O _(s)
		d	0,796	0,078	"
	0,19	0,512	0,774	0,089	(R) + (O) + NaOH _(s)
	0,229	0,474	0,717	0,123	L _{aq} + L _{org}
	0,367	0,363	0,558	0,227	"
	0,455	0,296	0,455	0,296	Point critique K _c ^a
			0	0,636	Solubilité de NaOH : S ^e
50	..	d	0,94	0,015	(M) + NaOH.H ₂ O _(s)
	R (0,462	0,359) ^b	0,931	0,017	Liq + NaOH.H ₂ O _(s)
	..	d	0,878	0,037	"
	R (0,514	0,305) ^b	0,831	0,074	"
	..	d	0,600	0,172	"
		d	0,459	0,262	"
		d	0,393	0,294	"
		d	0,231	0,404	"
			0	0,594	Solubilité de NaOH : S ^e

^a Par interpolation, voir International Critical Tables (Washburn 1928)⁹⁴ ; ^b Les données précédées par la lettre « R » représentent les compositions des solides humides par l'application de la méthode de Schreinemakers (1898)⁸⁰ ; ^c valeurs non déterminées ; ^d seule une phase liquide est présente ; ^e Lide (2010)⁴⁸

Tableau 12 : Compositions massiques des points caractéristiques des isothermes 50, 60, 70, 90 et 10 °C du système ternaire H₂O-N₂H₄-NaOH à P_{atm} par Penneman et Audrieth (1949)⁶⁰

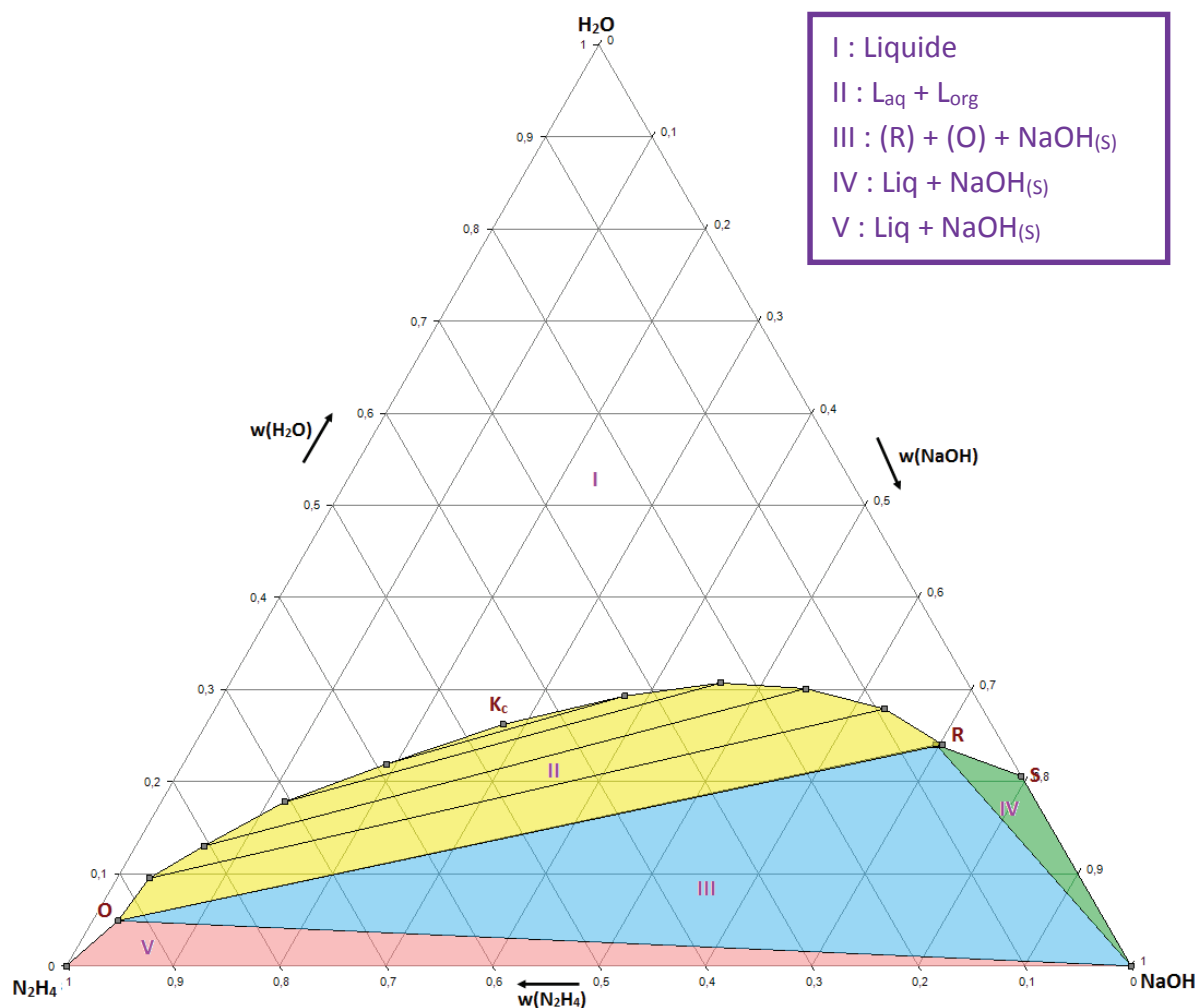


Figure 37 : Isotherme $100\text{ }^\circ\text{C}$ du système ternaire solide-liquide-liquide H_2O - N_2H_4 - NaOH à P_{atm} d'après Penneman et Audrieth (1949)⁶⁰

Dans cette isotherme, cinq domaines d'équilibre sont observés :

- la région complète de miscibilité (I)
- la zone de démixtion avec deux phases liquides en équilibre (II)
- le triangle invariant triphasé avec deux liquides, O et R, en équilibre avec le solide anhydre $\text{NaOH}_{(s)}$ (III)
- les deux domaines biphasés de cristallisation de NaOH anhydre : $\text{NaOH}_{(s)}$ en équilibre avec le liquide saturé RS (IV) et $\text{NaOH}_{(s)}$ en équilibre avec le liquide saturé $\text{O}(\text{N}_2\text{H}_4)$ (V)

K_c : point critique de la courbe binodale de démixtion,

S : solubilité de $\text{NaOH}_{(s)}$ dans l'eau à $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ (Lide (2010)⁴⁸).

L'apparition du phénomène de démixtion, favorable à l'extraction de l'hydrazine dans la phase organique apparaît entre 50 et $60\text{ }^\circ\text{C}$, comme illustré sur les Figures 38 et 39.

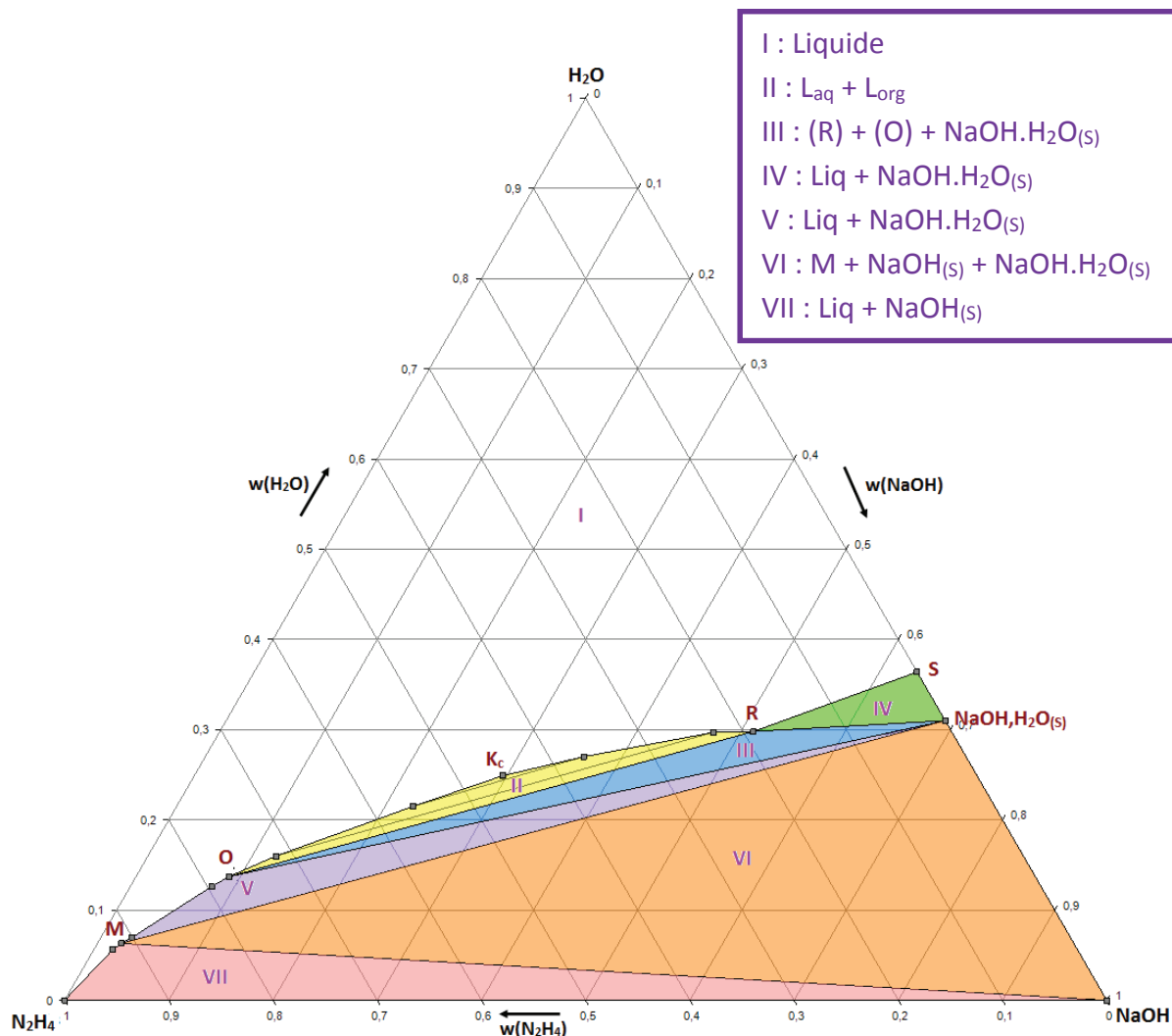


Figure 38 : Isotherme 60 °C du système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ à P_{atm} d'après Penneman et Audrieth (1949)⁶⁰

Dans cette isotherme, sept domaines d'équilibre sont observés :

- la région complète de miscibilité (I)
- la zone de démixtion avec deux phases liquides en équilibre (II)
- le triangle invariant triphasé avec deux liquides, O et R, en équilibre avec le solide $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (III)
- le triangle invariant triphasé avec $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ et $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ en équilibre avec le liquide M (VI)
- Les domaines biphasés de cristallisation : $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ en équilibre avec le liquide saturé RS (IV), $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ en équilibre avec le liquide saturé OM (V) et $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ anhydre en équilibre avec le liquide M(N_2H_4) (VII)

K_c : point critique de la courbe binodale de démixtion,

S : solubilité de NaOH , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ dans l'eau à $T = 60 \text{ °C}$ (Lide (2010)⁴⁸).

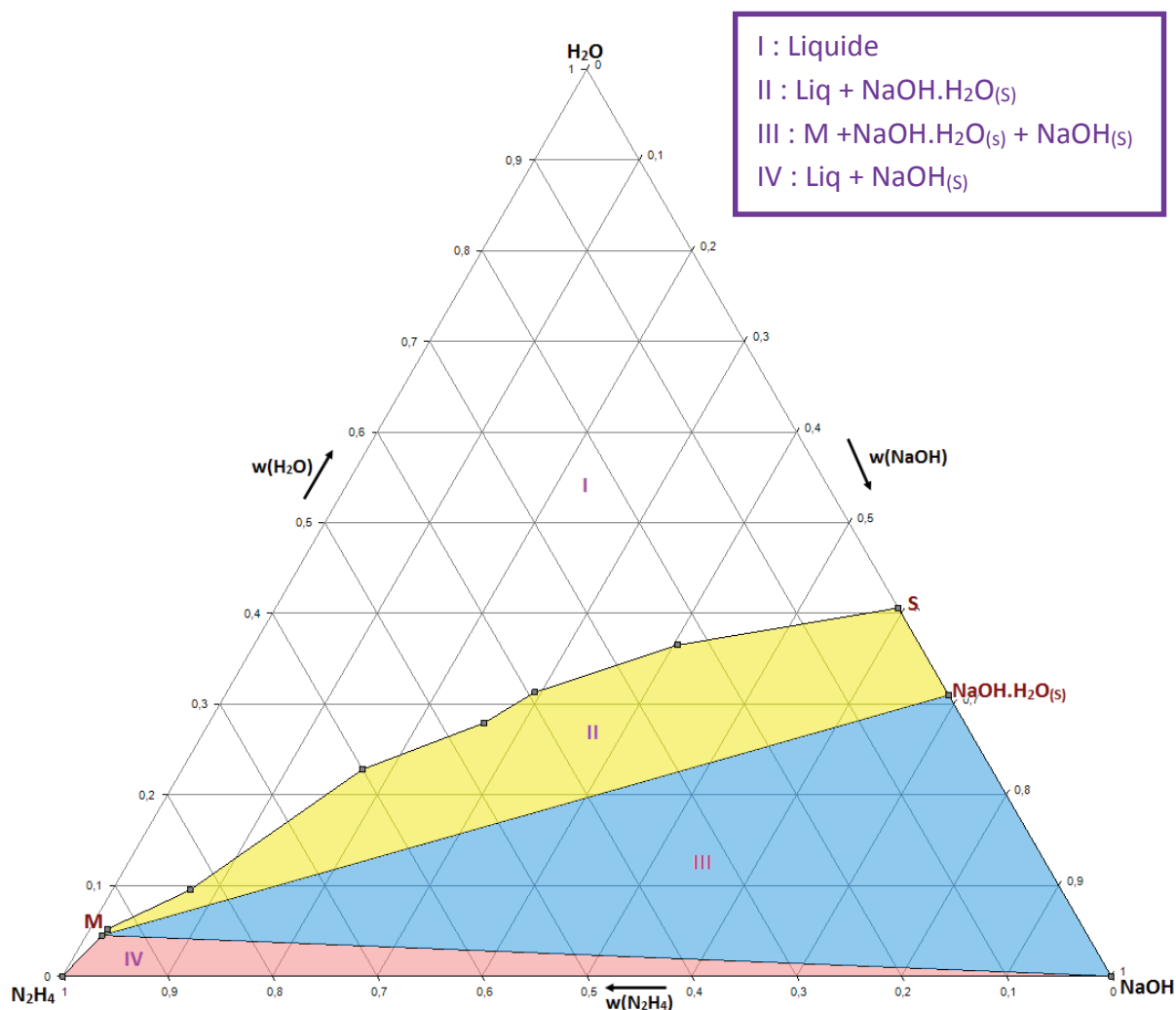


Figure 39 : Isotherme 50 °C du système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ à P_{atm} d'après Penneman et Audrieth (1949)⁶⁰

Dans cette isotherme, quatre domaines d'équilibre sont observés :

- la région complète de miscibilité (I)
- le domaine biphasé de cristallisation du monohydrate $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$, en équilibre avec le liquide SM (II)
- le triangle invariant triphasé avec $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ et $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ en équilibre avec le liquide M (III)
- le domaine biphasé de cristallisation de $\text{NaOH}_{(\text{s})}$, en équilibre avec le liquide $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{M}$ (IV)

S : solubilité de NaOH , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ dans l'eau à $T = 50\text{ °C}$ (Lide (2010)⁴⁸).

L'étude des différentes isothermes du système ternaire solide-liquide-liquide H_2O - N_2H_4 - NaOH a montré l'apparition d'une lacune de miscibilité à partir de 60 °C. Cette lacune permet de réaliser une extraction liquide-liquide de l'hydrazine après l'ajout d'une quantité adéquate de soude.

L'objectif est d'obtenir, après l'étape d'extraction liquide-liquide, une solution d'hydrazine quasi-anhydre et dépourvue de sels. La lacune de miscibilité doit donc être la plus étendue possible et proche des axes binaires limites.

Afin de suivre l'évolution de la lacune en fonction de la température, nous avons répertorié, dans le tableau suivant, les compositions massiques successives des liquides invariants en fonction de la température.

Température (°C)	Composition massique de O		Composition massique de R	
	w(N_2H_4)	w(NaOH)	w(N_2H_4)	w(NaOH)
60	0,774	0,089	0,19	0,512
70	0,909	0,032	0,067	0,676
90	0,922	0,020	0,059	0,693
100	0,927	0,024	0,057	0,703

Tableau 13 : Evolution de la composition massique des liquides invariants en fonction de la température

Nous observons les phénomènes suivants lors de l'élévation de la température :

- la surface de la zone de démixtion augmente, ce qui est très favorable à l'optimisation du rendement d'extraction de N_2H_4
- le liquide invariant organique O s'enrichit en hydrazine et s'appauvrit en sels, deux conditions pertinentes pour le procédé d'extraction de l'hydrazine
- le liquide invariant aqueux R voit la solubilité de l'hydrazine diminuer et de NaOH augmenter avec la température ce qui peut engendrer des pertes de produit utile dans la phase aqueuse.

De plus, il est nécessaire de rechercher une température d'extraction qui n'engendre pas de problème de sécurité pour l'opérateur. Elle sera donc issue d'un compromis entre les caractéristiques suivantes :

- une température élevée afin de bénéficier d'une lacune de miscibilité étendue,
- une température supérieure à 65 °C ($T_{\text{fus}}(\text{NaOH}.\text{H}_2\text{O})$, Chapitre IV-3.3.) afin de s'affranchir de la précipitation du monohydrate $\text{NaOH}.\text{H}_2\text{O}$,
- une température inférieure à 100 °C afin de limiter la tension de vapeur saturante de N_2H_4 et de minorer les problèmes d'inflammabilité et de toxicité des solutions concentrées d'hydrazine

4.1.2. Méthodes d'analyses

La détermination expérimentale des différentes isothermes du système ternaire H_2O - N_2H_4 - NaOH , a nécessité la combinaison de deux méthodes d'analyse :

- l'Analyse Thermique Isopléthique, qui permet d'avoir accès au liquidus du domaine de cristallisation du monohydrate $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$,
- les dosages classiques (spectrophotométrie UV et acidimétrie) pour la détermination des compositions des liquides invariants.

4.1.2.1 Analyse Thermique Isopléthique

4.1.2.1.1 Principe de la méthode

L'Analyse Thermique Isopléthique (ATI) a été mise au point dans notre laboratoire (Lenoble (1966)⁴⁷ ; Tenu (1983)⁸⁸ ; Berthet (1994)¹²). Elle utilise une méthode synthétique d'analyse isotherme isobare adaptée à notre étude. Cette technique consiste à suivre l'évolution d'une ou plusieurs propriétés physiques du système lorsqu'on modifie graduellement sa composition. Elle met en évidence les effets thermiques associés aux transformations qui se produisent dans le système lors de l'ajout d'un solvant. Le mélange est maintenu dans des conditions quasi-isothermes et les écarts de température, de l'ordre de quelques millièmes de degré, sont représentés en fonction de la composition globale du système.

L'évolution de la température du système dépend des enthalpies de dissolution et de dilution des différentes phases qui apparaissent ou disparaissent et, à chaque domaine d'équilibre, correspond une loi propre de variation. La courbe de température en fonction du volume de solvant ajouté permet de déterminer les limites d'existence des différentes phases et ainsi, de définir le diagramme des équilibres solide-liquide.

Dans le cas d'un composé pur, l'écart de température observé est donné par la relation :

$$\Delta T = (s \cdot \Delta H_D - \Delta H_d) \cdot \frac{V}{K}$$

Avec : s : solubilité (g de substance par litre de solvant)

ΔH_D : enthalpie massique de dissolution du soluté (J.g^{-1} de substance)

ΔH_d : enthalpie volumique partielle de dilution de la solution saturée (J.L^{-1} de substance)

V : vitesse d'injection du solvant (L.s^{-1})

K : constante de la cellule (W.K^{-1})

4.1.2.1.2 Dispositif expérimental

Les éléments du dispositif expérimental sont présentés dans la figure ci-dessous. Cet appareillage permet la détermination des diagrammes d'équilibre entre phases dans les systèmes simples ou complexes, avec une sensibilité de mesure de l'ordre du mK.



Figure 40 : Dispositif expérimental d'ATI

Cet appareil, entièrement automatisé, se compose de :

- (1) une sonde numérique, indiquant la température au 1/1000 de °C,
- (2) un thermostat Heta 03DBT6, possédant une plage de température allant de -45°C à 150°C, couplé à une cryobain Heto 8,
- (3) une burette automatique Metrohm,
- (4) un réacteur à double enveloppe, dans lequel est placé un tube laboratoire,
- (5) un agitateur magnétique,

(6) un micro-ordinateur.

La cellule de mesure (Figure 41) est constituée d'un tube laboratoire dans lequel plongent une sonde de platine et une pointe d'injection.

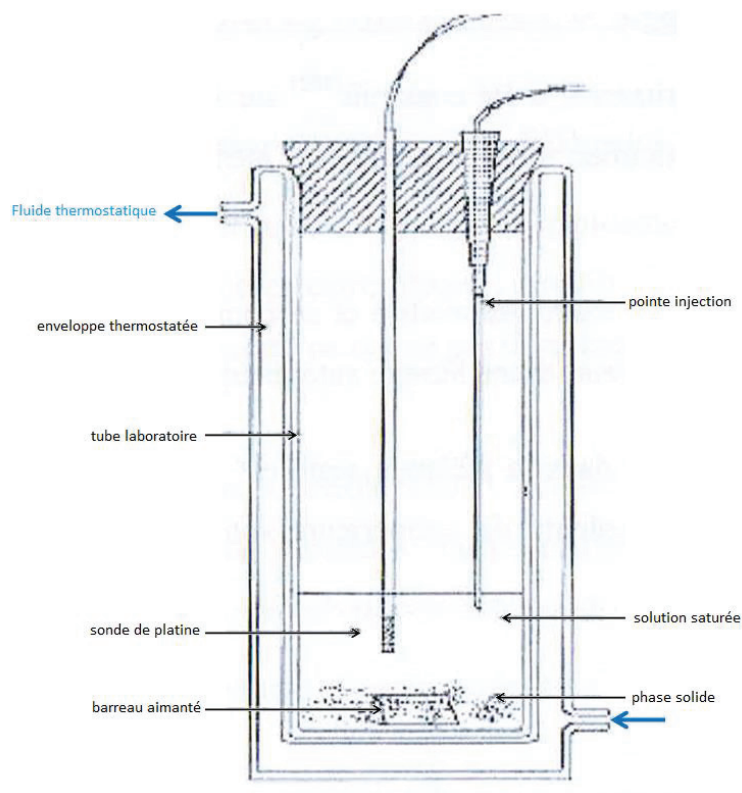


Figure 41 : Enceinte de mesure du dispositif d'ATI

4.1.2.1.3 Mesure et exploitation

A titre d'exemple, pour détailler la conduite d'une mesure, nous utiliserons une coupe isotherme isobare du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ à 40 °C et 1 bar (Figure 42). La détermination des équilibres solide-liquide successifs permet d'obtenir la limite de solubilité de $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, à température et pression données. S est la solubilité de $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ dans l'eau pure à 40 °C et sous 1 bar (Lide (2010)⁴⁸). Cette isotherme se compose de quatre domaines d'équilibre :

- Une phase liquide (I : Liq)
- Un domaine biphasique de cristallisation de $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (II : Liq + $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$)
- Un triangle invariant triphasé (III : M + $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ + $\text{NaOH}_{(s)}$)
- Un domaine biphasique de cristallisation de $\text{NaOH}_{(s)}$ (IV : Liq + $\text{NaOH}_{(s)}$)

Conduite d'une mesure

Les points expérimentaux ont été déterminés par la méthode suivante : à un mélange P de composition parfaitement définie en N_2H_4 , H_2O et NaOH , maintenu dans des conditions isobares et isothermes, de l'eau pure est ajoutée à vitesse constante ($v_{\text{H}_2\text{O}}$).

La composition globale du mélange varie alors linéairement et se déplace sur la coupe isopléthique P- H_2O (Figure 42).

Les variations de la température sont alors enregistrées en fonction du volume d'eau ajouté, conduisant ainsi à un thermogramme analogue à celui illustré sur la Figure 43.

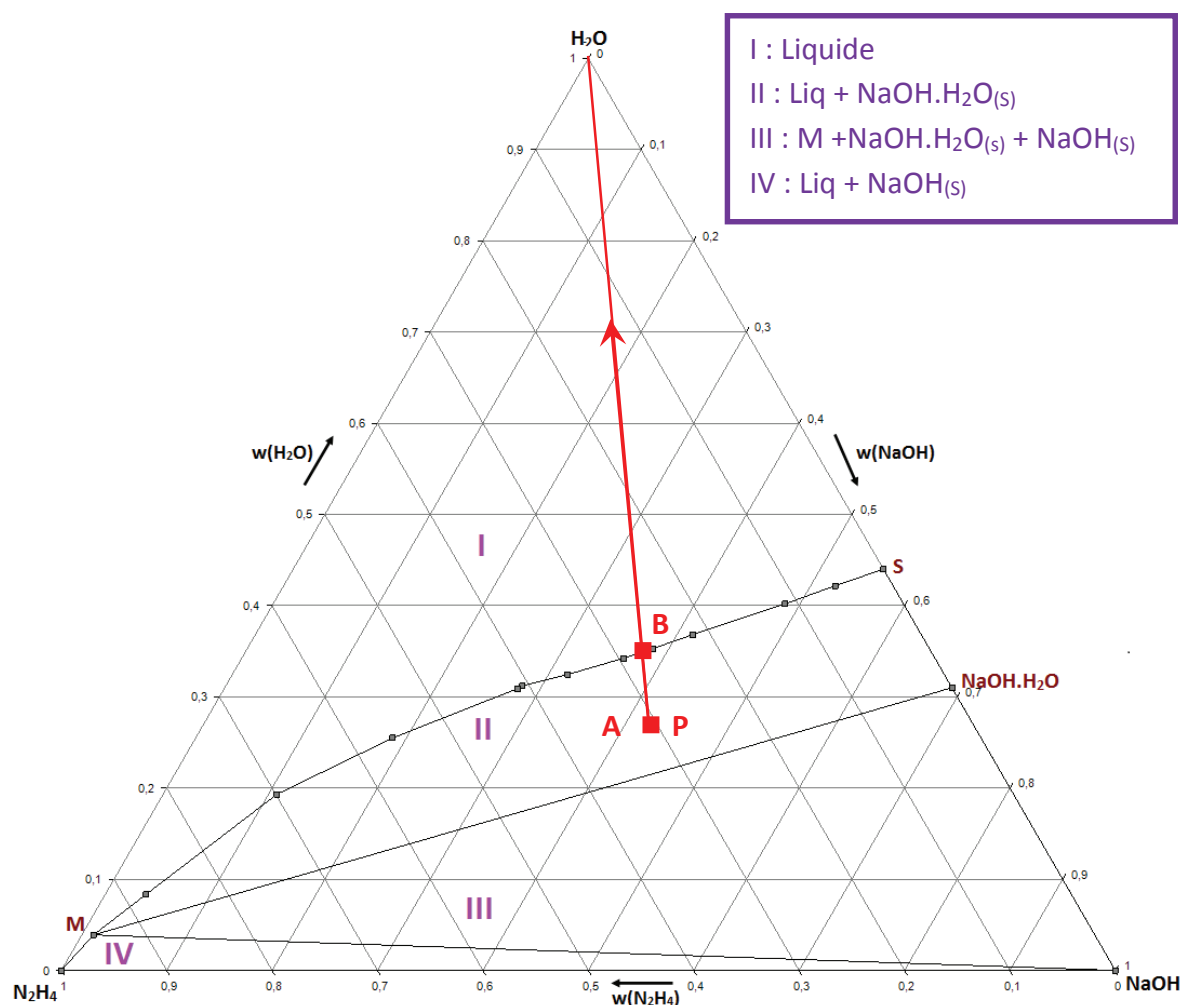


Figure 42 : Coupe ternaire isotherme isobare solide-liquide H_2O - N_2H_4 - NaOH à $T = 40^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ bar}$

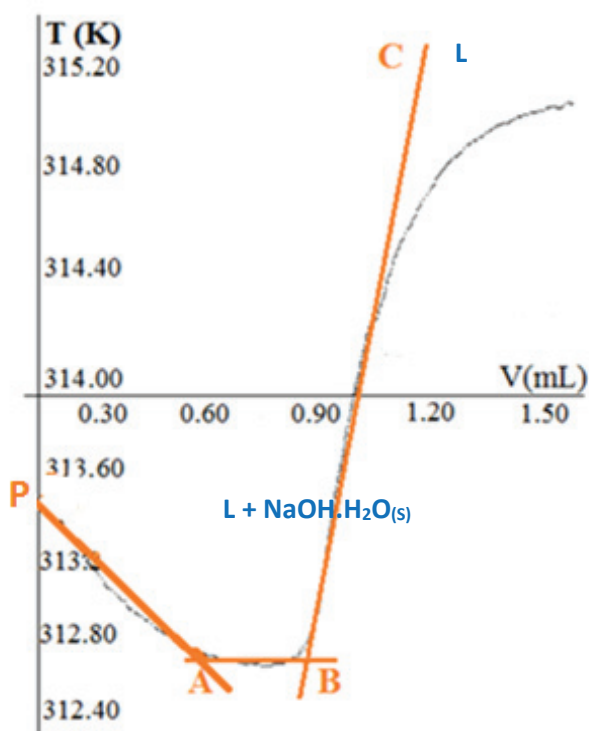


Figure 43 : Thermogramme ATI, $T=f(V_{H_2O})$ ($P = 1 \text{ bar}$ et $T = 40 \text{ °C}$)

Les ruptures de pente sur le thermogramme délimitent les différents domaines d'équilibre qui définissent une isotherme. Chaque rupture de pente est obtenue graphiquement par l'intersection des deux tangentes tracées le long de la courbe, de part et d'autre de la fin de l'équilibre considéré.

Cette courbe, représentant l'évolution de la température en fonction du volume d'eau ajouté, fait apparaître trois régimes d'équilibre successifs :

- segment PA : mise en équilibre thermique, du mélange biphasé ($L + NaOH.H_2O(s)$).
- segment AB : traversée du domaine biphasique de cristallisation de $NaOH.H_2O(s)$, dissolution du monohydrate de soude, avec retour à la température d'équilibre.
- point B : Réaction exothermique :
 - dissolution de $NaOH.H_2O(s)$,
 - passage d'un domaine biphasique à un domaine monophasique.
- BC : dilution d'un mélange monophasé liquide

En répétant l'expérience à différentes compositions, nous pouvons tracer expérimentalement la courbe du liquidus du monohydrate $NaOH.H_2O(s)$.

4.1.2.2 Détermination des compositions liquides invariants

Afin de déterminer les coordonnées du liquide invariant M (cf figure 42), nous préparons un mélange ternaire dont la composition globale est localisée dans le triangle invariant (III : M + NaOH.H₂O_(s) + NaOH_(s)). Après la mise en équilibre la phase liquide est alors récupérée par simple filtration après décantation.

L'hydrazine N₂H₄ est dosée par spectroscopie UV (Chapitre II-2.2.) et NaOH par dosage acidimétrique (Chapitre II-2.1.1.).

Chaque mesure est dupliquée deux fois. L'incertitude des mesures reste toujours inférieure à 2 %.

4.1.3. Résultats expérimentaux et interprétations

Nous allons étudier, trois sections isothermes isobares (10, 20 et 40 °C) du système ternaire H₂O-N₂H₄-NaOH (P = 1 bar), afin de compléter les données de la littérature et de tracer le diagramme polythermique sur la gamme de températures 10-100 °C. Les conditions opératoires de l'appareillage ATI ne nous ont pas permis de travailler à des températures supérieures à 40 °C. En effet, au-delà de cette température, la tension de vapeur de l'hydrazine devient non négligeable, la cellule de mesure n'étant pas hermétique, des vapeurs dangereuses, toxiques et inflammables, pouvant alors s'en échapper.

4.1.3.1 Isotherme 10 °C

La première isotherme étudiée est celle à 10 °C, sous pression atmosphérique ($P = 1$ bar). Les compositions massiques des différents points expérimentaux sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Points référencés dans la littérature		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0	0,689	NaOH.H ₂ O _(s)
0	0,51	S : Solubilité de NaOH.H ₂ O _(s) dans l'eau (Lide (2010) ⁴⁸)
Points expérimentaux obtenus par ATI		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0,101	0,441	Liquidus de NaOH.H ₂ O _(s)
0,195	0,378	
0,342	0,286	
0,412	0,250	
0,542	0,179	
0,687	0,121	
0,84	0,060	
Points expérimentaux obtenus par dosage acidimétrique et UV		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0,981	0,007	Liquide invariant organique M
Incertitude : 2 %		

Tableau 14 : Compositions massiques des points expérimentaux de l'isotherme 10 °C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ ($P = 1$ bar)

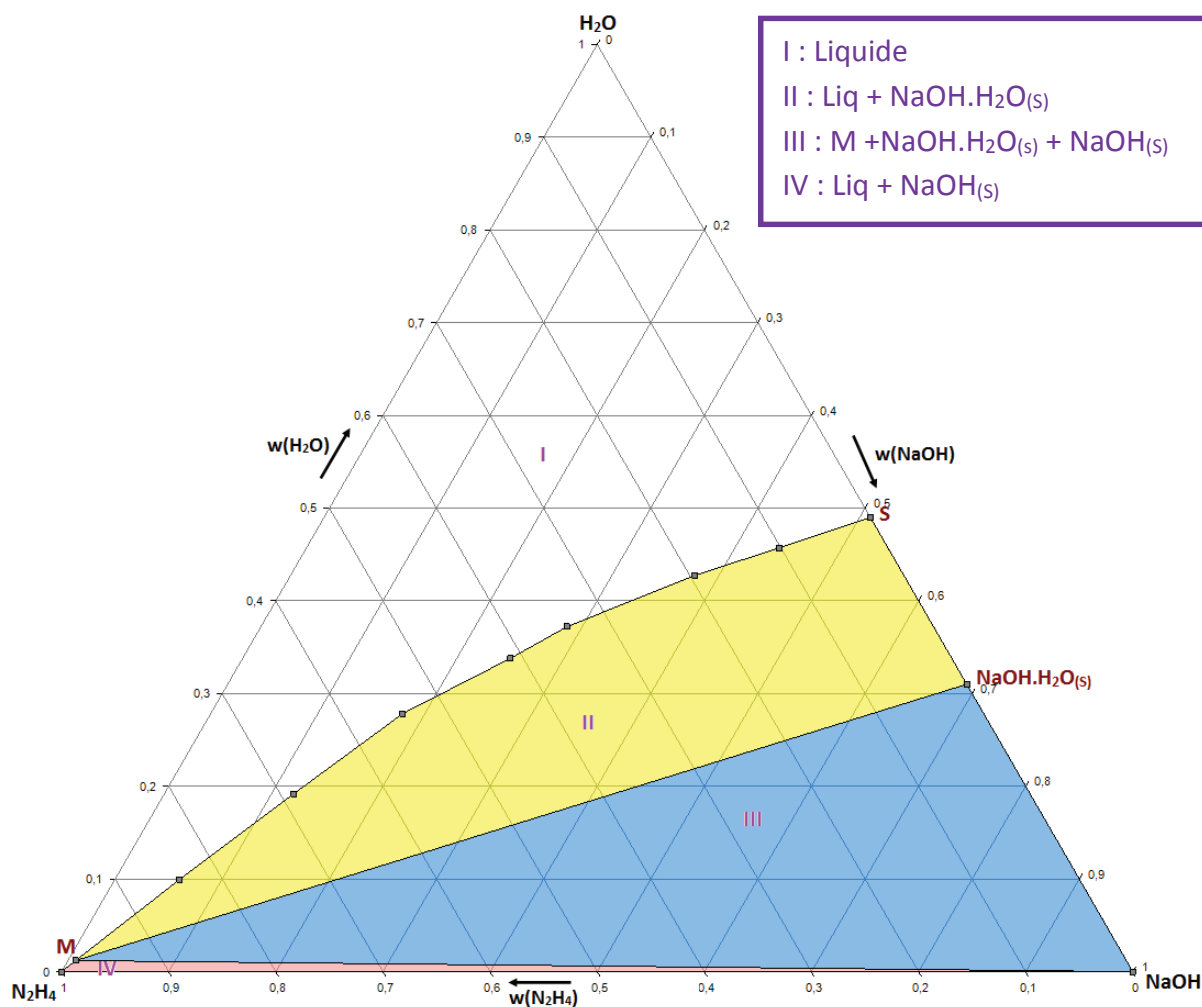


Figure 44 : Isotherme 10 °C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ ($P = 1 \text{ bar}$)

A 10 °C, dans le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$, on observe quatre domaines d'équilibre différents :

- Le domaine de miscibilité complète (I : Liquide)
- Le domaine biphasique de cristallisation de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (II : Liq + $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$)
- Le triangle invariant triphasique (III : M + $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ + $\text{NaOH}_{(s)}$)
- Le domaine biphasique de cristallisation de $\text{NaOH}_{(s)}$ anhydre (IV : Liq + $\text{NaOH}_{(s)}$)

4.1.3.2 Isotherme 20 °C

La deuxième isotherme étudiée est celle à 20 °C, sous pression atmosphérique ($P = 1$ bar). Les compositions massiques des différents points expérimentaux sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Points référencés dans la littérature		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0	0,689	NaOH.H ₂ O _(s)
0	0,518	S : Solubilité de NaOH.H ₂ O _(s) dans l'eau (Lide (2010) ⁴⁸)
Points expérimentaux obtenus par ATI		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0,090	0,464	Liquidus de NaOH.H ₂ O _(s)
0,287	0,339	
0,376	0,285	
0,394	0,272	
0,544	0,180	
0,604	0,141	
0,728	0,081	
0,749	0,077	
Points expérimentaux obtenus par dosage acidimétrique et UV		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0,972	0,009	Liquide invariant organique M
Incertitude : 2 %		

Tableau 15 : Compositions massiques des points expérimentaux de l'isotherme 20 °C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ ($P = 1$ bar)

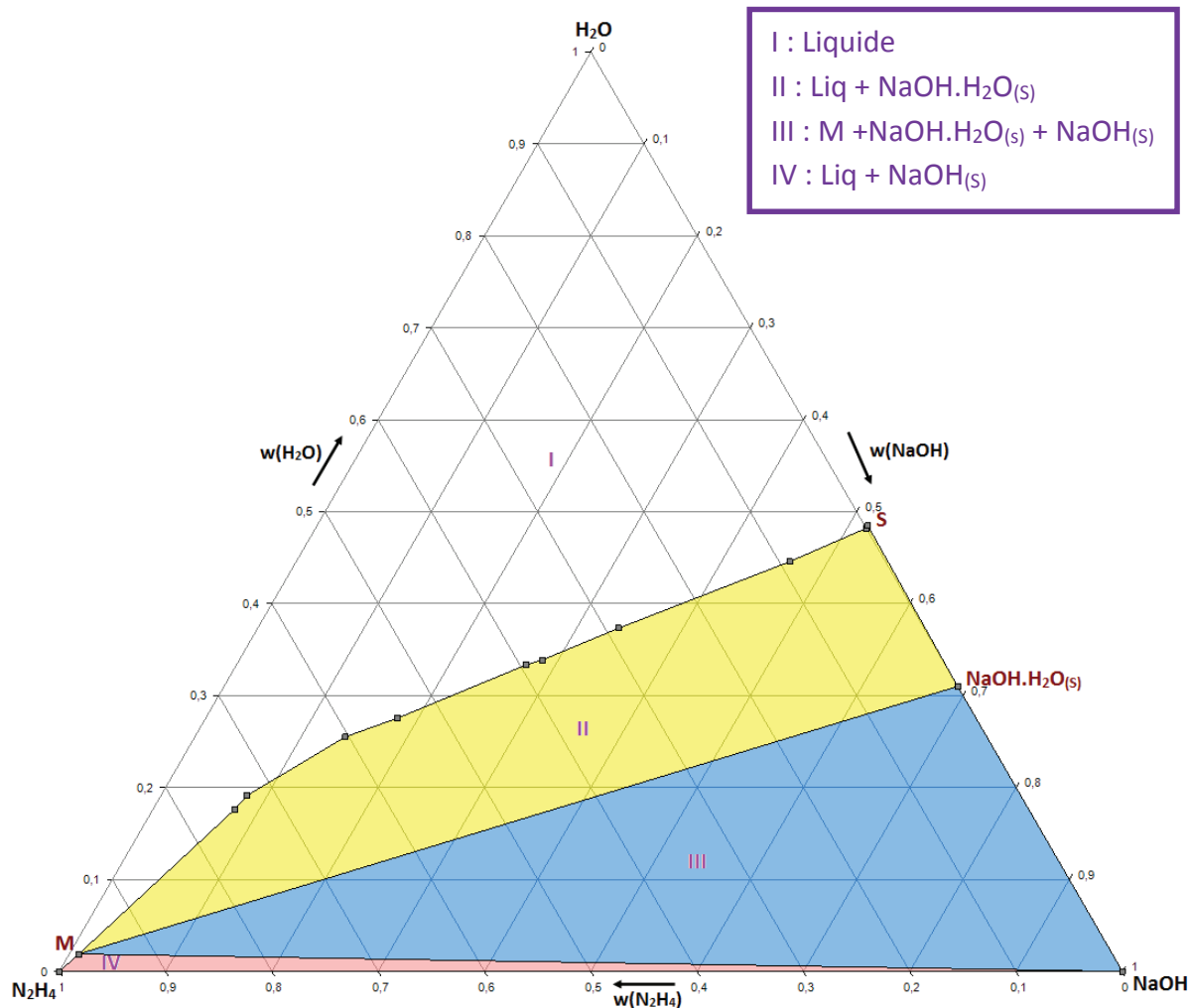


Figure 45 : Isotherme 20 °C du système ternaire H₂O-N₂H₄-NaOH ($P = 1$ bar)

Les domaines d'équilibre observés sont analogues à ceux de l'isotherme 10 °C.

4.1.3.3 Isotherme 40 °C

La dernière isotherme étudiée est celle à 40 °C, sous pression atmosphérique ($P = 1$ bar). Les compositions massiques des différents points expérimentaux sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Points référencés dans la littérature		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0	0,689	NaOH.H ₂ O _(s)
0	0,585	S : Solubilité de NaOH.H ₂ O _(s) dans l'eau (Lide (2010) ⁴⁸)
Points expérimentaux obtenus par ATI		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0,055	0,523	Liquidus de NaOH.H ₂ O _(s)
0,113	0,486	
0,217	0,415	
0,262	0,385	
0,295	0,362	
0,357	0,318	
0,406	0,281	
0,413	0,278	
0,558	0,187	
0,699	0,108	
0,878	0,039	
Points expérimentaux obtenus par dosage acidimétrique et UV		
w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	Phénomène
0,95	0,011	Liquide invariant organique M
Incertitude : 2 %		

Tableau 16 : Compositions massiques des points expérimentaux de l'isotherme 40 °C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ ($P = 1$ bar)

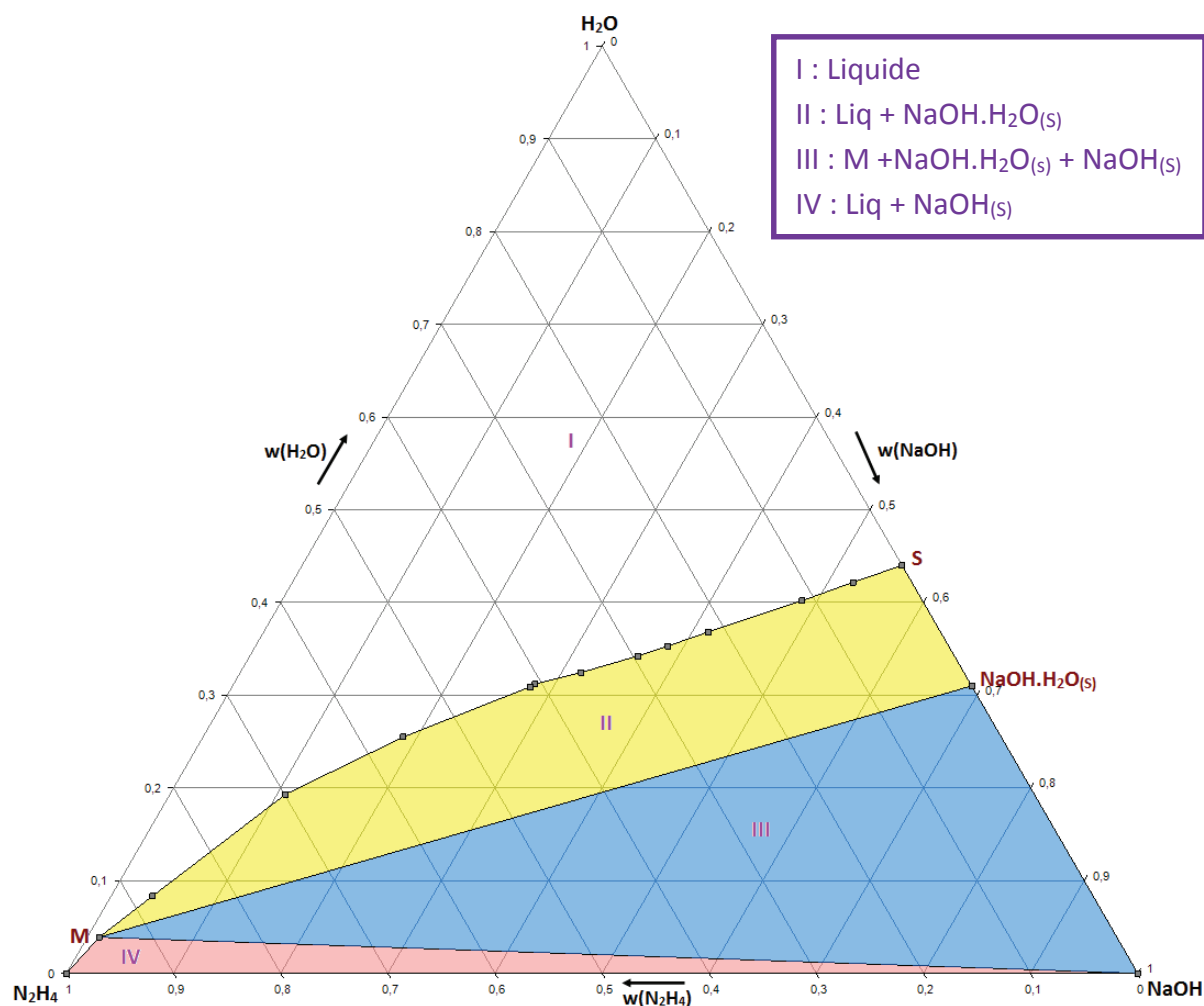


Figure 46 : Isotherme 40°C du système ternaire H_2O - N_2H_4 - NaOH ($P = 1 \text{ bar}$)

De nouveau, nous retrouvons les mêmes domaines d'équilibre que les deux isothermes précédentes.

A 40°C , il n'y a toujours pas apparition de la lacune de miscibilité. Malheureusement, avec les moyens techniques du laboratoire (cellule de mesure non fermée hermétiquement), nous sommes dans l'incapacité d'effectuer des mesures à plus hautes températures (risque de vapeurs d'hydrazine).

4.1.3.4 Diagramme polythermique isobare

La compilation des résultats issus de la bibliographie et de l'expérimentation, nous a permis de construire une vue en perspective du diagramme polythermique $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$. Les figures 47 et 48 ainsi présentent les différents domaines d'équilibre du diagramme polythermique entre 10 et 100 °C ($P = 1 \text{ bar}$).

Il n'existe pas de donnée dans la littérature sur la température critique de fin de démixtion (Figure 47 - 1). La projection des courbes monovariantes de la lacune de miscibilité sur les systèmes binaires limites n'a pas donné de résultats concluants, exploitables et précis (peu de points expérimentaux). Nous avons également tenté de tracer le graphe représentant la longueur de la conode limite de la zone de démixtion en fonction de la température puis d'interpoler la température, de fin de démixtion à longueur nulle de la conode limite. De même, les résultats n'ont pas été satisfaisants et en accord avec l'expérience. Expérimentalement, la démixtion liquide-liquide est un phénomène quasiment athermique donc difficilement visualisable et mesurable par les méthodes thermiques et calorimétriques classiques.

Nous n'avons pas de données pour les domaines triphasiques pour pouvoir tracer les domaines complets (Figure 47 - 3).

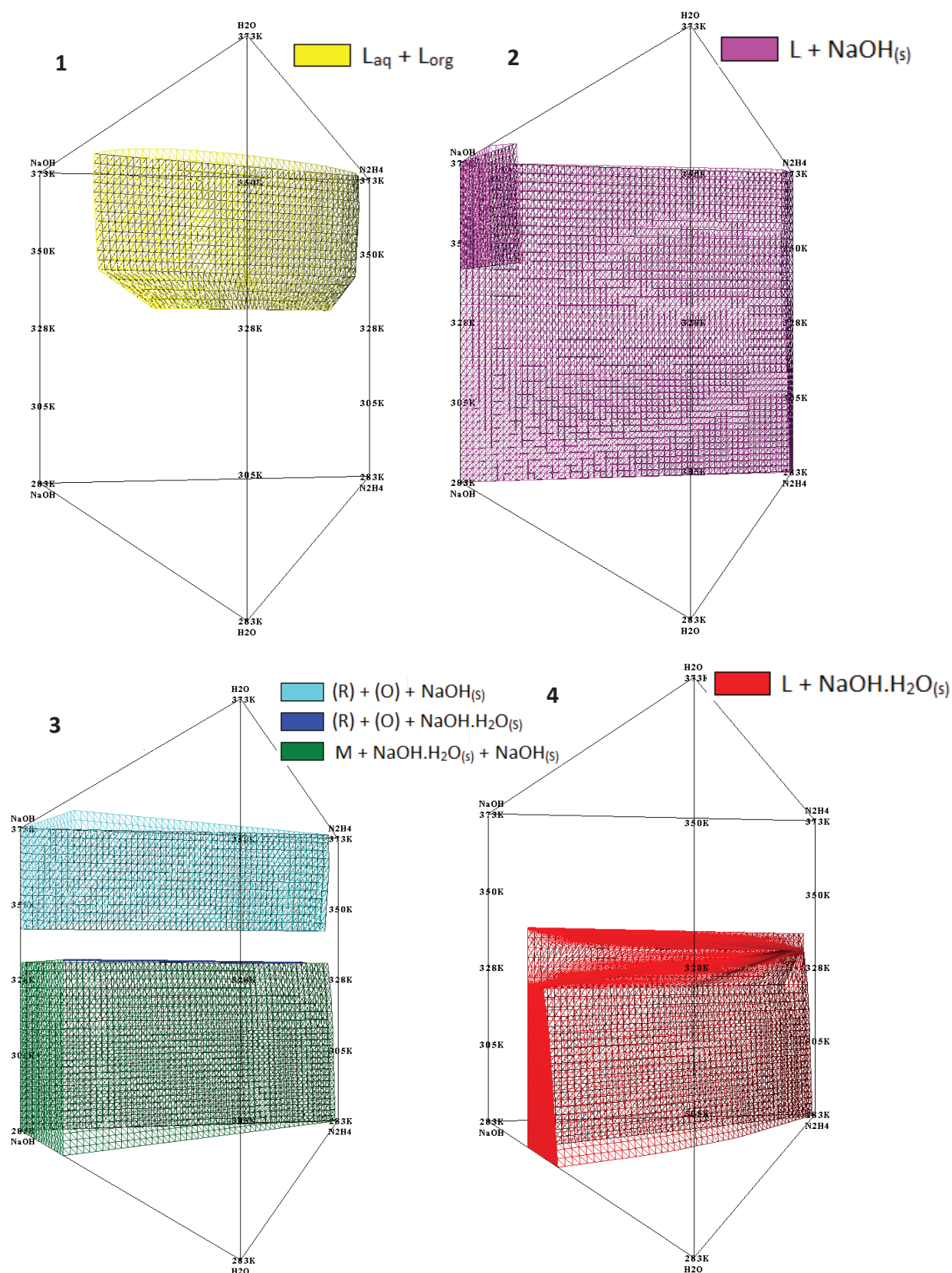


Figure 47 : *Diagramme polythermique du système ternaire H_2O - N_2H_4 - NaOH entre 10 et 100°C ($P = 1 \text{ bar}$, vue 3D des différents domaines d'équilibre)*

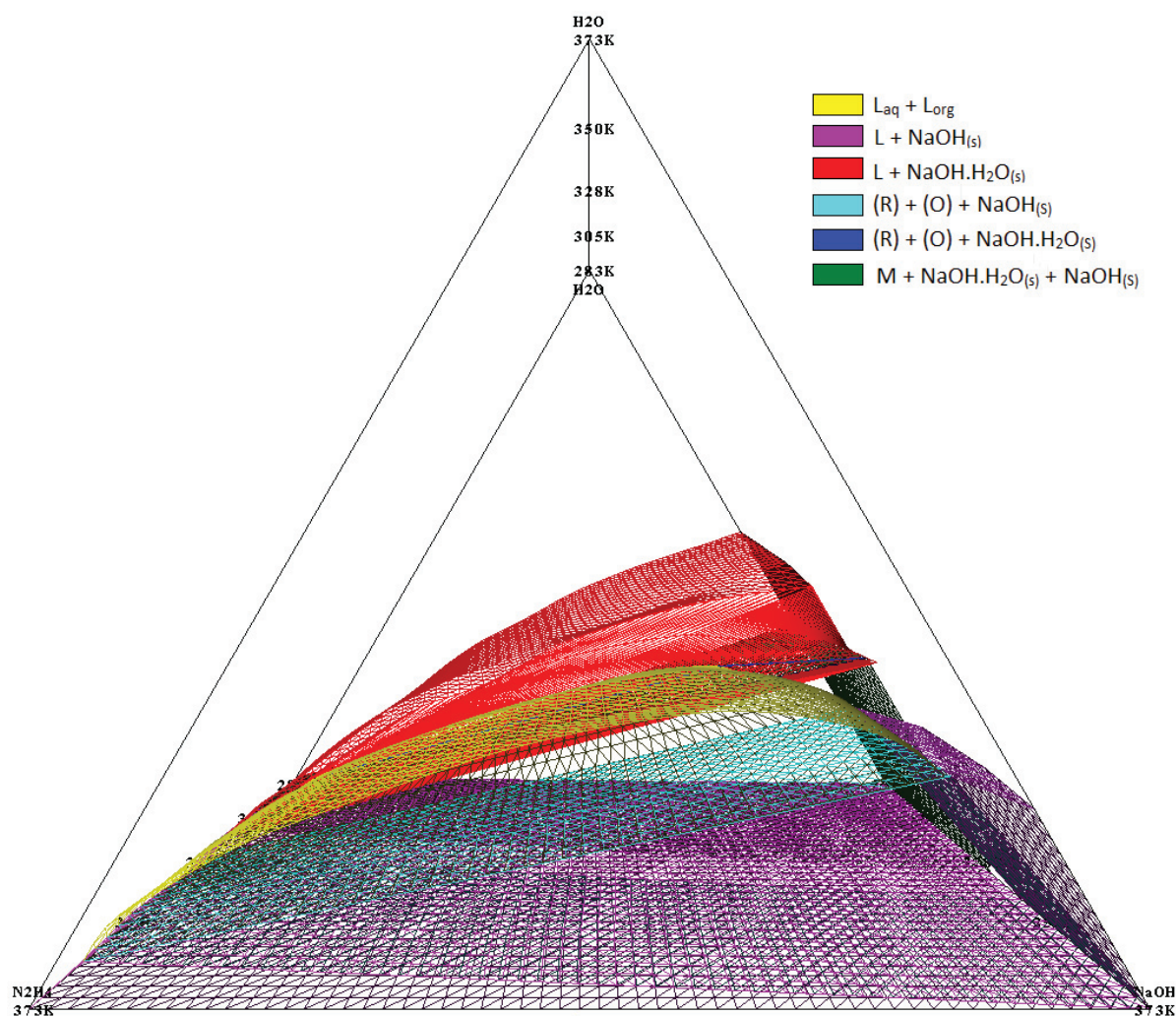


Figure 48 : Diagramme polythermique 3D du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ entre 10 et 100°C ($P = 1 \text{ bar}$)

Nous observons que le monohydrate $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ disparaît à partir de 65°C ($T_{\text{fus}}(\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 65^\circ\text{C}$). Il est donc intéressant de travailler à des températures supérieures à 65°C afin de s'affranchir de l'apparition des domaines de cristallisation de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et in fine, de bénéficier d'une zone de démixtion plus étendue.

Nous remarquons également que le phénomène de démixtion apparaît à des températures comprises entre 50 et 60°C . Or, l'hydrazine étant un composé volatil, toxique et inflammable, il est difficile de la porter à hautes températures sans prendre de risque.

De plus, la zone de démixtion reste peu étendue, même à température élevée (100°C) et évolue peu en fonction de la température.

Ainsi, à hautes températures, la phase organique récupérée contient encore une quantité non-négligeable de sels et d'eau ($T = 100^{\circ}\text{C}$, L_{org} : 0,927 en N_2H_4 , 0,024 en NaOH , 0,049 en H_2O). Ceci est néfaste pour une application en propulsion (High Purity Hydrazine (HPH) : $w(\text{N}_2\text{H}_4) > 0,995$). Il est donc nécessaire de réaliser une ou plusieurs opérations supplémentaires, afin de la purifier (résine échangeuse d'ions, cristallisation fractionnée).

Cette faible tendance de l'hydrazine à la démixtion n'est pas favorable à un rendement optimal d'extraction de N_2H_4 par relargage à la soude. Ces constatations nous confortent donc dans le choix d'une méthode d'extraction alternative et innovante : mettre à profit l'effet de solvant de NH_3 pour entraîner sélectivement et quantitativement l'hydrazine.

4.2. Système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$

Il est d'usage, lors d'une première étape de séparation, de mettre en œuvre une opération de relargage à la soude, qui permet ainsi d'éliminer une grande partie d'eau, grande consommatrice d'énergie lors la distillation (Labarthe (2008)⁴⁵ ; El Hajj (2011)³⁰ ; Frangieh (2011)³⁵).

Dans notre solution de synthèse, nous avons un système complexe multi-composant quaternaire (NH_3 , N_2H_4 , NaCl , NaOH). Cependant, comme NH_3 est présent en large excès dans les liqueurs réactionnelles ($R = [\text{NH}_3]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 50$), et que l'hydrazine N_2H_4 a un comportement similaire à l'ammoniac en présence de soude, nous pouvons supposer qu'elle est entraînée par effet de solvant dans la phase organique, de la même manière que l'amine. L'optimisation des paramètres de cette étape d'extraction par démixtion liquide – liquide revient donc à déterminer le système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ sous pression ($15 < P < 20$ bar). L'exploitation des diagrammes de phase ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ puis quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ nous permettra alors de confirmer ou d'infirmer le rôle avantageux de la présence de NH_3 lors du transfert de l'hydrazine dans la phase organique. L'innovation du procédé proposé ici repose désormais sur le maintien de NH_3 en phase liquide (suppression de l'opération de stripping), afin de favoriser le rendement d'extraction de l'hydrazine lors de l'étape de démixtion liquide-liquide.

4.2.1. Etude bibliographique

Avant 1945, il existait quelques études sur les mélanges ternaires $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ (Weitz (1933)⁹⁵). Mais Ayres (1945)⁹ qui a réalisé, en 1945, les premières sections ternaires isothermes de ce système. Il a ainsi tracé les trois isothermes suivantes : 40, 50 et 60 °C ($15 < P < 20$ bar).

Température (°C)	Phase organique L ₂		Phase aqueuse L1		Equilibres
	w		w		
	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH	
60	0,970	0,001			L ₃ + NaOH.H ₂ O _(s) + NaOH _(s)
	0,931	0,004			Liq + NaOH.H ₂ O _(s)
	0,794	0,014	0,075	0,515	L ₁ + L ₂ + NaOH.H ₂ O _(s)
	0,775	0,017	0,08	0,5	L _{aq} + L _{org}
	0,733	0,023	0,095	0,472	"
	0,67	0,043	0,123	0,429	"
	0,618	0,068	0,15	0,394	"
	0,54	0,107	0,198	0,352	"
	0,469	0,144	0,242	0,309	"
	0,434	0,171	0,262	0,292	"
	0,405	0,189	0,282	0,276	"
	0,409	0,186	0,287	0,275	"
50	0,964	0,00			L ₃ + NaOH.H ₂ O _(s) + NaOH _(s)
	0,901	0,00			Liq + NaOH.H ₂ O _(s)
	0,701	0,035	0,112	0,449	L ₁ + L ₂ + NaOH.H ₂ O _(s)
	0,672	0,045	0,123	0,429	L _{aq} + L _{org}
	0,594	0,075	0,158	0,387	"
	0,541	0,102	0,192	0,355	"
	0,454	0,156	0,248	0,302	"
	0,419	0,18	0,292	0,273	"
40	0,594	0,079	0,159	0,384	L ₁ + L ₂ + NaOH.H ₂ O _(s)
	0,566	0,095	0,186	0,354	L _{aq} + L _{org}
	0,492	0,13	0,218	0,326	"
	0,408	0,191	0,285	0,272	"
35	0,509	0,130	0,207	0,353	L ₁ + L ₂ + NaOH.H ₂ O _(s)
25	Phase liquide		Phase solide		
	0,605	0,066	0,604	0,002	
	0,567	0,083	0,657	0,012	
	0,451	0,150	0,631	0,027	
	0,245	0,291	0,639	0,006	
	0,035	0,484	0,641	0,012	

Tableau 17 : Compositions massiques des points caractéristiques du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ des isothermes 35, 40, 50 et 60 °C établies par Ayres (1945)⁹

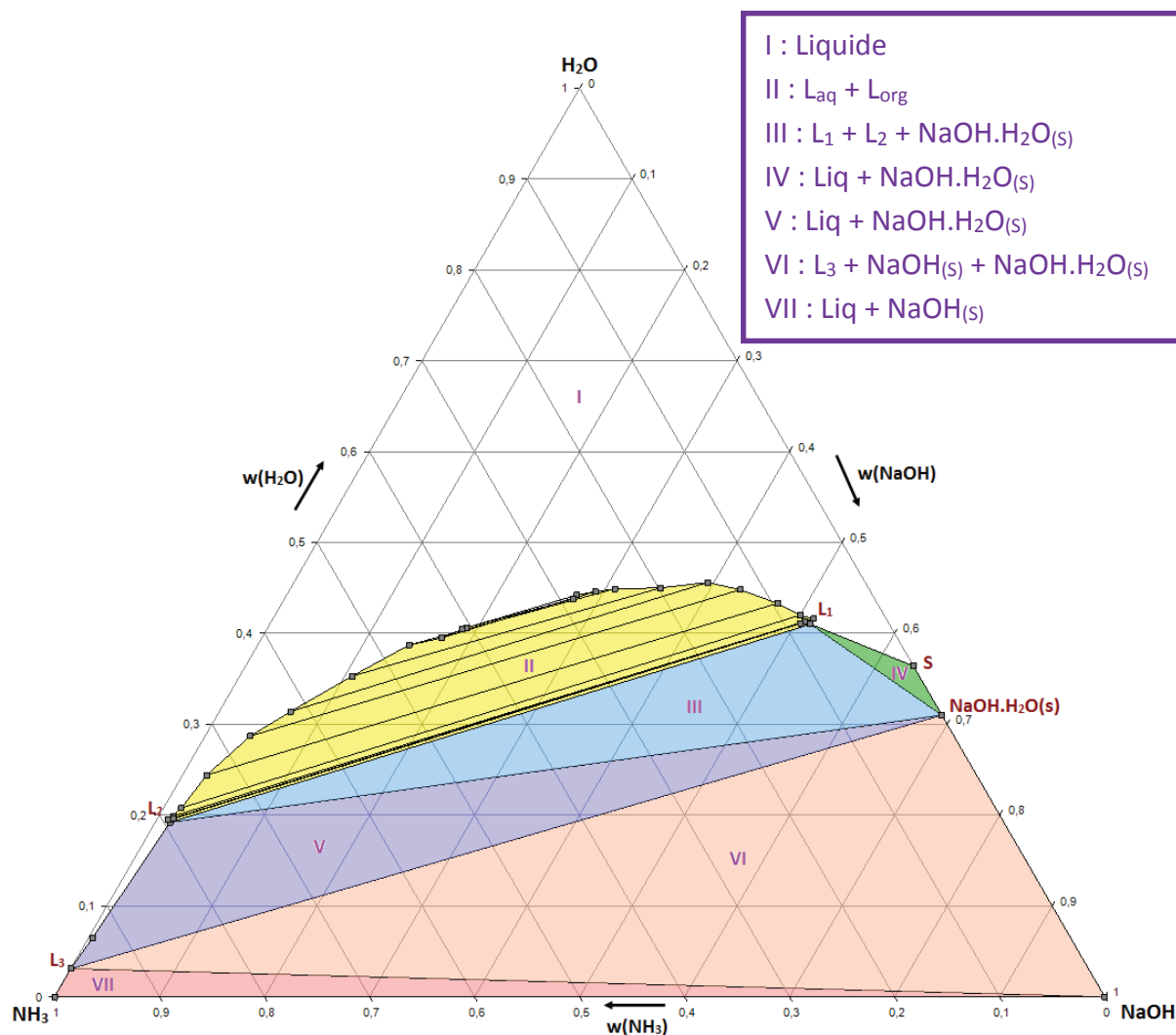


Figure 49 : Isotherme 60 °C du système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ d'après Ayres (1945)⁹ ($15 < P < 20$ bar)

Sur cette isotherme, sept domaines d'équilibre différents sont observés :

- la région complète de miscibilité (I)
- la zone de démixtion avec deux phases liquides : $\text{L}_{\text{aq}} + \text{L}_{\text{org}}$ (II)
- les deux triangles invariants triphasés : $\text{L}_1 + \text{L}_2 + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (III) et $\text{NaOH}_{(\text{s})} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{L}_3$ (VI)
- les deux domaines de cristallisation biphasés de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$: $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ en équilibre avec un liquide saturé SL_1 (IV) et $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ en équilibre avec un liquide saturé L_2L_3 (V)
- le domaine de cristallisation biphasé de $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ anhydre : $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ en équilibre avec le liquide $\text{L}_3(\text{NH}_3)$ (VII)

S : solubilité de $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ dans l'eau à $T = 60$ °C (Lide (2010)⁴⁸).

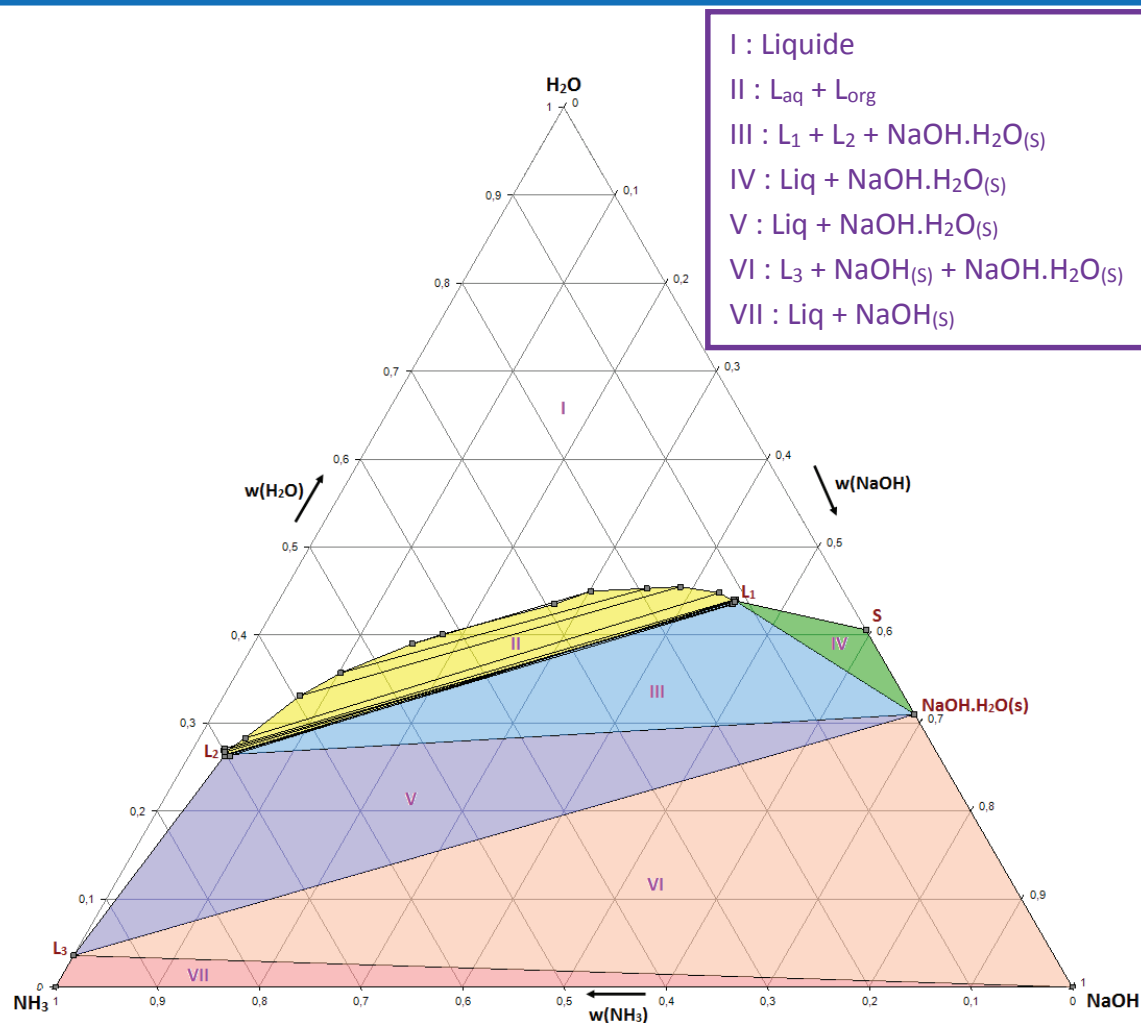


Figure 50 : Isotherme 50 °C du système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ d'après Ayres (1945)⁹ ($15 < P < 20$ bar)

Nous retrouvons les domaines d'équilibre de l'isotherme à 60 °C.

L'isotherme 40 °C est identique aux deux précédentes. Nous n'avons pu la tracer car il manquait des données sur le triangle invariant triphasé $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (III) + $\text{NaOH}_{(s)}$ + L_3 (VI) (pas de composition de L_3).

La lacune de miscibilité apparaît à une température comprise entre 25 et 35 °C. L'évolution de la composition massique des liquides invariants L_1 et L_2 en fonction de la température est reportée dans le tableau suivant.

Température (°C)	Composition de massique de L_2		Composition de massique de L_1	
	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH
35	0,509	0,130	0,207	0,353
40	0,594	0,079	0,159	0,384
50	0,701	0,035	0,112	0,449
60	0,794	0,014	0,075	0,515

Tableau 18 : Evolution de la composition massique de L_1 et L_2 en fonction de la température

Lors de l'élévation de température, nous observons les phénomènes suivants :

- la surface de la zone de démixition augmente,
- le liquide invariant organique L_2 s'enrichit en NH₃ avec, corrélativement, un appauvrissement en sels,
- le liquide invariant aqueux L_1 s'enrichit en NaOH avec une solubilité moindre de NH₃.

Le facteur température est donc bénéfique à l'obtention d'une phase organique concentrée et appauvrie en sels, deux facteurs favorables à l'optimisation des étapes d'extraction.

Cependant, la présence des domaines d'équilibre relatifs à la cristallisation de NaOH.H₂O_(s) limite l'enrichissement en organiques du liquide L_2 . Il serait donc pertinent, au niveau de notre étude expérimental, de travailler à des températures supérieures à 65 °C et d'augmenter la surface de la zone de démixition ($T_{\text{fus}}(\text{NaOH.H}_2\text{O}) = 65 \text{ °C}$)

4.2.2. Méthodes expérimentales d'analyse

4.2.2.1 Dispositif expérimental d'étude des équilibres sous pression

Dans les conditions normales de température et de pression ($T = 20 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ bar}$), nous n'observons aucun de phénomène de démixition. Celui-ci n'apparaît qu'à partir d'une température comprise entre 25 et 35 °C (Ayres (1945)⁹). L'étude de la branche de vaporisation du système binaire liquide-vapeur H₂O-NH₃ (Chapitre 4-2.1.2), a montré qu'une augmentation de température entraîne corrélativement une augmentation exponentielle de la pression. De

plus, des essais préliminaires ont conduit à un phénomène similaire (augmentation de la pression) lors de l'ajout de soude aux solutions aqueuses de NH_3 . Or, nous cherchons ici à travailler à des températures élevées ($60\text{--}85^\circ\text{C}$) afin d'observer un domaine de démixtion conséquent, favorable à l'extraction liquide-liquide. Des pressions élevées rendent difficiles (voire impossibles) les prélèvements précis de phase à l'équilibre et nécessitent alors la mise en place de réacteurs spécifiques. L'étude des équilibres entre phase de système contenant NH_3 a donc nécessité, au préalable, la conception et la réalisation d'une installation expérimentale polyvalente en pression spécifique. Ce dispositif doit être hermétique et facilement utilisable. Le schéma de l'installation est illustré dans la Figure 51.

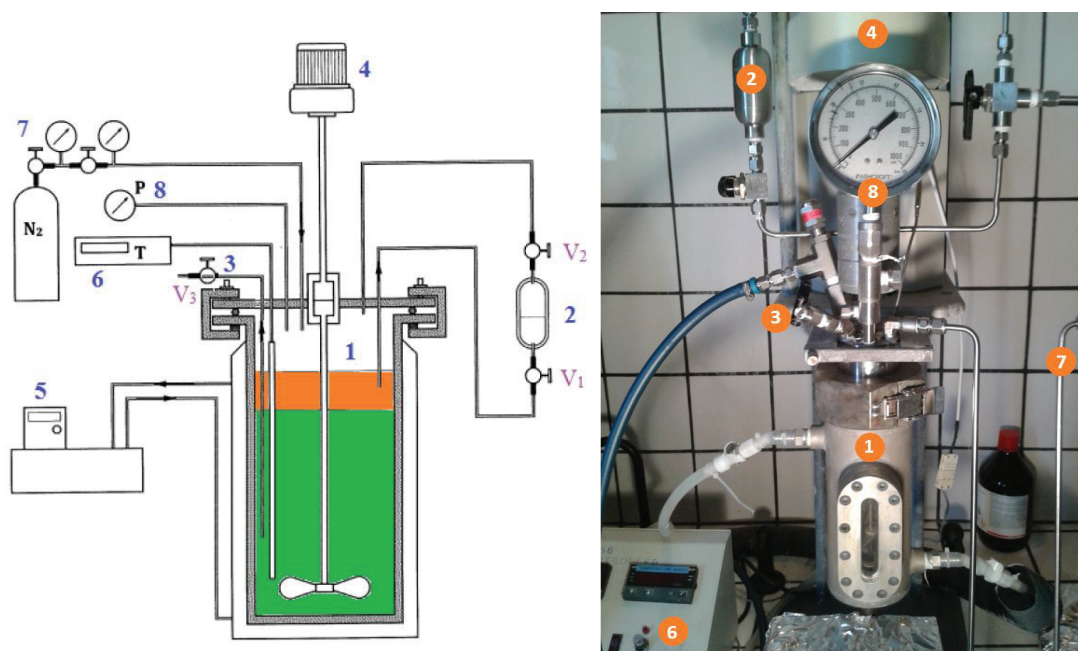


Figure 51 : *Dispositif expérimental pour l'étude des équilibres entre phase sous pression ($15 < P < 20 \text{ bar}$)*

Les différents éléments de cette installation sont :

- 1 : Réacteur
- 2 : Ampoule de prélèvement phase organique
- 3 : Canne de prélèvement phase aqueuse
- 4 : Agitateur par entraînement magnétique
- 5 : Cryostat
- 6 : Boîtier de régulation de température de la double enveloppe et d'agitation
- 7 : Dispositif de pressurisation
- 8 : Manomètre

4.2.2.1.1 Partie autoclave

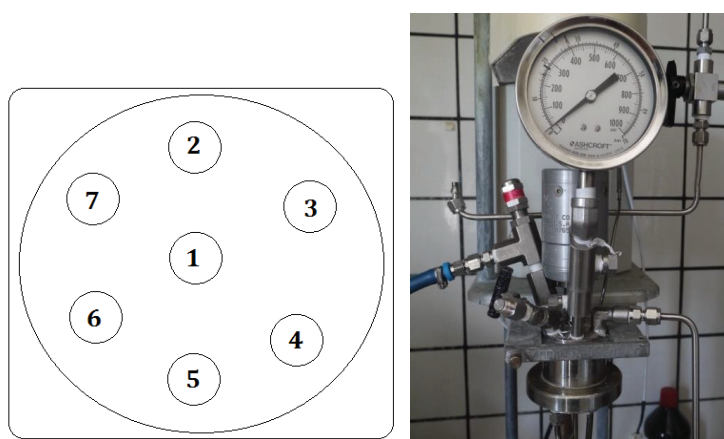
La partie autoclave du dispositif expérimental se compose de deux éléments :

- Un réacteur : c'est un réacteur Equilabo en acier inoxydable 316 à double enveloppe, de volume 600 mL, muni de hublots oblongs, pouvant supporter une pression de 100 bar. Il permet de visualiser les phénomènes lors de la réalisation de systèmes polyphasiques, en particulier, l'interface des phases en équilibre et le positionnement des cannes de prélèvement (Figure 52).



Figure 52 : Réacteur en acier inoxydable 316 avec hublots

- Une tête : elle est en acier inoxydable 316 comportant plusieurs ajutages filetés étanches pour les prélèvements, les injections, les mesures de température et de pression. L'obturation est réalisée par deux demi-coquilles coiffées d'un chapeau de retenue. Un joint torique Kalrez® assure l'étanchéité. L'ouverture et la fermeture du réacteur est ainsi possible sans aucun déplacement des canalisations. La pression du système est contrôlée grâce à un manomètre pouvant aller jusqu'à 100 bar. Une soupape de sécurité, tarée à 40 bar, a été placée en amont du manomètre afin d'éviter les risques de surpression. Les canalisations reliant les différents éléments (vannes, raccords, etc...) sont des tubes en acier inoxydable de ¼ de pouce fournis par la société Swagelok® (Figure 53).



- (1) Agitateur (2) Canne de prélèvement phase organique (3) Sonde de température (4) Tube de retour de la pression (5) Manomètre (6) Canne de prélèvement phase aqueuse (7) Soupape de sécurité

Figure 53 : Disposition des différents éléments de la tête du réacteur

4.2.2.1.2 Contrôle agitation/température

L'agitation est assurée par un agitateur par entraînement magnétique spécialement conçu pour ce dispositif. Ce dernier permet d'éviter les problèmes de fuites et de maintenances répétées rencontrées avec les étanchéités de type presse étoupe, lorsqu'elles sont utilisées dans des conditions sévères ($T > 75\text{ °C}$ et $15 < P < 20\text{ bar}$).

Le contrôle de température est assuré par un cryostat.



Figure 54 : Régulateur de température de la double enveloppe et de l'agitation (Parr)

4.2.2.2 Protocole expérimental

4.2.2.2.1 Préparation

A température ambiante, lorsque de la soude solide anhydre est ajoutée à une solution d'ammoniac concentrée, celle-ci rentre immédiatement en ébullition. Il est donc impératif, avant de commencer l'expérience, d'avoir préalablement pré-refroidi les réactifs. Pour cela, la soude et la solution d'ammoniac sont placées au congélateur (entre 0 °C et -10 °C) pendant un minimum de 4 heures. Des masses connues de chaque réactif sont ensuite introduites dans le réacteur : la solution d'ammoniac puis NaOH solide anhydre. Le système est ensuite fermé hermétiquement et, dans un premier temps, légèrement agité (5-10 rpm) afin de faciliter la dissolution de la soude solide. Il faut surveiller l'agitation afin qu'aucun réactif ne reste collé sur les parois du réacteur. Puis, le régulateur de température de la double enveloppe est mis en marche afin d'obtenir la température de consigne à l'intérieur du réacteur. On laisse le système sous agitation très faible (5 rpm) pendant au moins 2 heures avant d'effectuer les prélèvements. Pendant cette décantation, les vannes internes restent ouvertes afin d'avoir une pression uniforme dans tout le système.

Pour garantir l'étanchéité totale du système, l'installation est systématiquement testée avec de l'azote jusqu'à 30 bar. Lors de chaque essai, un papier pH est placé au voisinage du réacteur afin de vérifier l'absence de fuite.

4.2.2.2.2 Prélèvement des phases

Les prélèvements des phases sont réalisés de façon hermétique en raison de la pression de vapeur importante des solutions d'ammoniac. Les prélèvements sont basés sur le principe des vases communicants, illustré dans la Figure 55. La procédure de prélèvement se déroule de la manière suivante :

- (1) Fermeture des deux vannes V_1 et V_2 , afin d'isoler l'ampoule de prélèvement.
- (2) Augmentation de la pression du système à l'aide d'un dispositif de pressurisation à l'azote (la pression est augmentée de 5-10 bars par rapport à la pression à l'équilibre).
- (3) Prélèvement de la phase organique : ouverture de la vanne V_1 , afin de transférer une partie de la phase organique dans l'ampoule de prélèvement. Lorsque le liquide arrête sa progression, la vanne V_1 est fermée.

- (4) Prélèvement de la phase aqueuse : ouverture de la vanne V_3 . La solution est immédiatement diluée dans une quantité d'eau connue puis analysée.
- (5) Equilibrage de la pression : ouverture de la vanne V_1 puis fermeture immédiate.
- (6) Isolement et refroidissement du prélèvement de phase organique : une fois le réacteur préalablement vidangé (la vapeur d'ammoniac est envoyée dans un large excès d'eau afin d'être traitée), le retrait de l'ampoule de prélèvement du montage se fait à l'aide des raccords rapides Swagelok®, lorsque la pression interne est revenue à la pression atmosphérique. Cette phase organique est ensuite diluée dans un volume d'eau connu puis analysée.

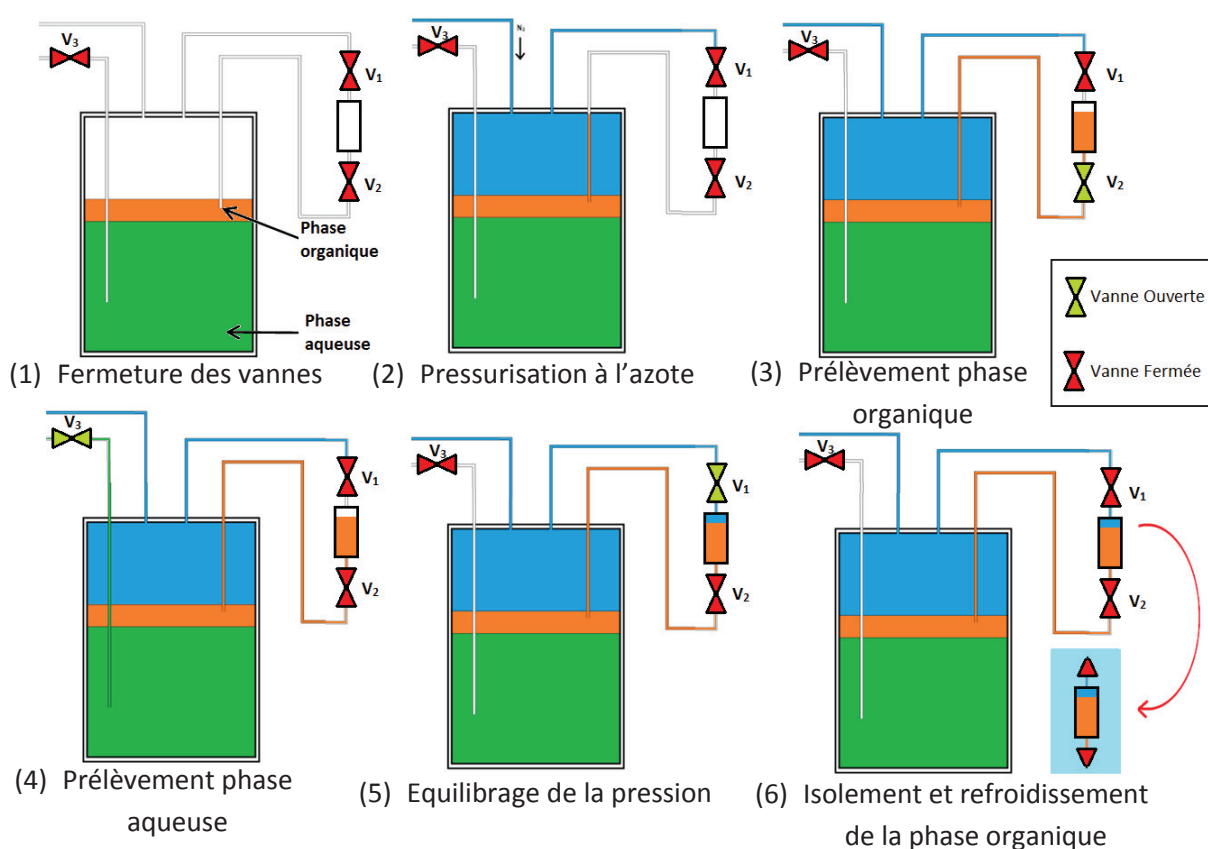


Figure 55 : Schéma de la procédure de prélèvement des phases

4.2.2.2.3 Traitement des données

La détermination de la composition de chaque phase en équilibre réalisée de la manière suivante :

- Dosage des bases totales par acidimétrie
→ C_{base} (en mol.g^{-1})
- Evaporation de NH_3 et de l'eau puis dilution de NaOH
- Dosage de NaOH
→ C_{NaOH} (en mol.g^{-1})
- Détermination de la quantité d'ammoniac : $C_{base} - C_{NaOH} = C_{\text{NH}_3}$
→ C_{NH_3} (en mol.g^{-1})

Ces différentes données nous permettent d'établir la position des différentes conodes de la lacune de miscibilité.

Afin de minimiser les déviations expérimentales, tous les essais expérimentaux de démixtion sont systématiquement doublés. Si une erreur significative ($\pm 5\%$) sur les résultats est observée, l'expérience est réitérée.

4.2.2.3 Détermination du point critique de la courbe de démixtion

La droite critique qui sépare les deux semi-surfaces de la binodale de démixtion est une caractéristique fondamentale de la lacune de miscibilité. Cependant, sa composition est difficile à définir expérimentalement.

De façon idéale, lorsque les deux branches de la courbe de démixtion sont pratiquement symétriques, la connaissance d'une série de conodes permet la détermination des coordonnées du point critique par la méthode du diamètre. Cette méthode consiste à déterminer la droite critique passant par les milieux de chaque conode. Le point d'intersection entre cette droite et la courbe binodale expérimentale, supposée connue, donne accès aux coordonnées du point critique.

Cependant, dans la majorité des cas, les courbes obtenues expérimentalement sont asymétriques. Il faut donc adapter cette méthode aux courbes non symétriques, en adoptant une pondération barycentrique des deux phases liquides en équilibre.

Pour une courbe binodale de démixtion associée à une série de n conodes $\{L_{1i} L_{2i}, i = 1..n\}$, nous déterminons la série des points barycentriques de poids λ et $1-\lambda$ ($\lambda \in [0..1]$) $\{B_{\lambda,i}, i = 1..n\}$ satisfaisant à la relation :

$$\lambda \cdot \overrightarrow{B_{\lambda,i} L_{1i}} + (1 - \lambda) \overrightarrow{B_{\lambda,i} L_{2i}} = \vec{0}$$

Sur un repère cartésien, les coordonnées de ces points sont données par les deux formules suivantes :

$$x_{B_{\lambda,i}} = \lambda \cdot x_{L_{1i}} + (1 - \lambda) \cdot x_{L_{2i}}$$

$$y_{B_{\lambda,i}} = \lambda \cdot y_{L_{1i}} + (1 - \lambda) \cdot y_{L_{2i}}$$

Où x et y sont les abscisses et les ordonnées des points.

De façon empirique, la droite critique est la meilleure des droites de régression d_{λ} des séries $\{B_{\lambda,i}, i = 1..n\}$, celle dont la valeur de R^2 est maximale. Elle est déterminée en traçant les valeurs du coefficient de corrélation R^2 en fonction du coefficient de pondération λ (Labarthe (2008) ; Frangieh (2011)), sachant que R^2 est donné par la formule :

$$R^2 = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_{B_{\lambda,i}} - \bar{x})(y_{B_{\lambda,i}} - \bar{y})]^2}{[\sum_{i=1}^n (x_{B_{\lambda,i}} - \bar{x})^2] \cdot [\sum_{i=1}^n (y_{B_{\lambda,i}} - \bar{y})^2]} = f(\lambda)$$

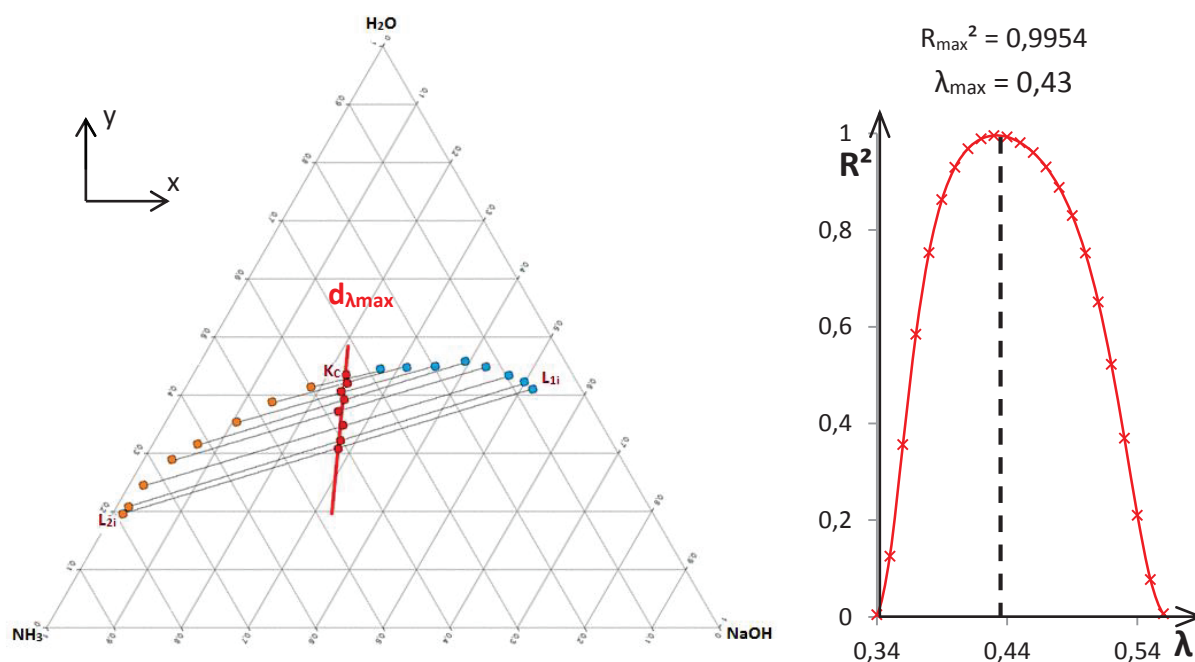


Figure 56 : Série de points barycentriques de poids λ et coefficient de corrélation R^2 de la droite de régression $d\lambda$ en fonction de λ dans le cas de l'isotherme 60°C

Il suffit de résoudre l'équation $\frac{df(\lambda)}{d\lambda} = 0$ afin de trouver la valeur optimale de λ .

La valeur de λ correspondant au coefficient de corrélation R^2 maximal est retenue pour définir la droite critique et les coordonnées du point critique sont obtenues par intersection de cette droite avec la binodale de démixtion expérimentale.

4.2.2.4 Vérification du protocole expérimental

Afin de vérifier la validité de notre protocole expérimental, nous avons comparé nos valeurs expérimentales de l'isotherme 60 °C à celles de la littérature (Ayres (1945)).

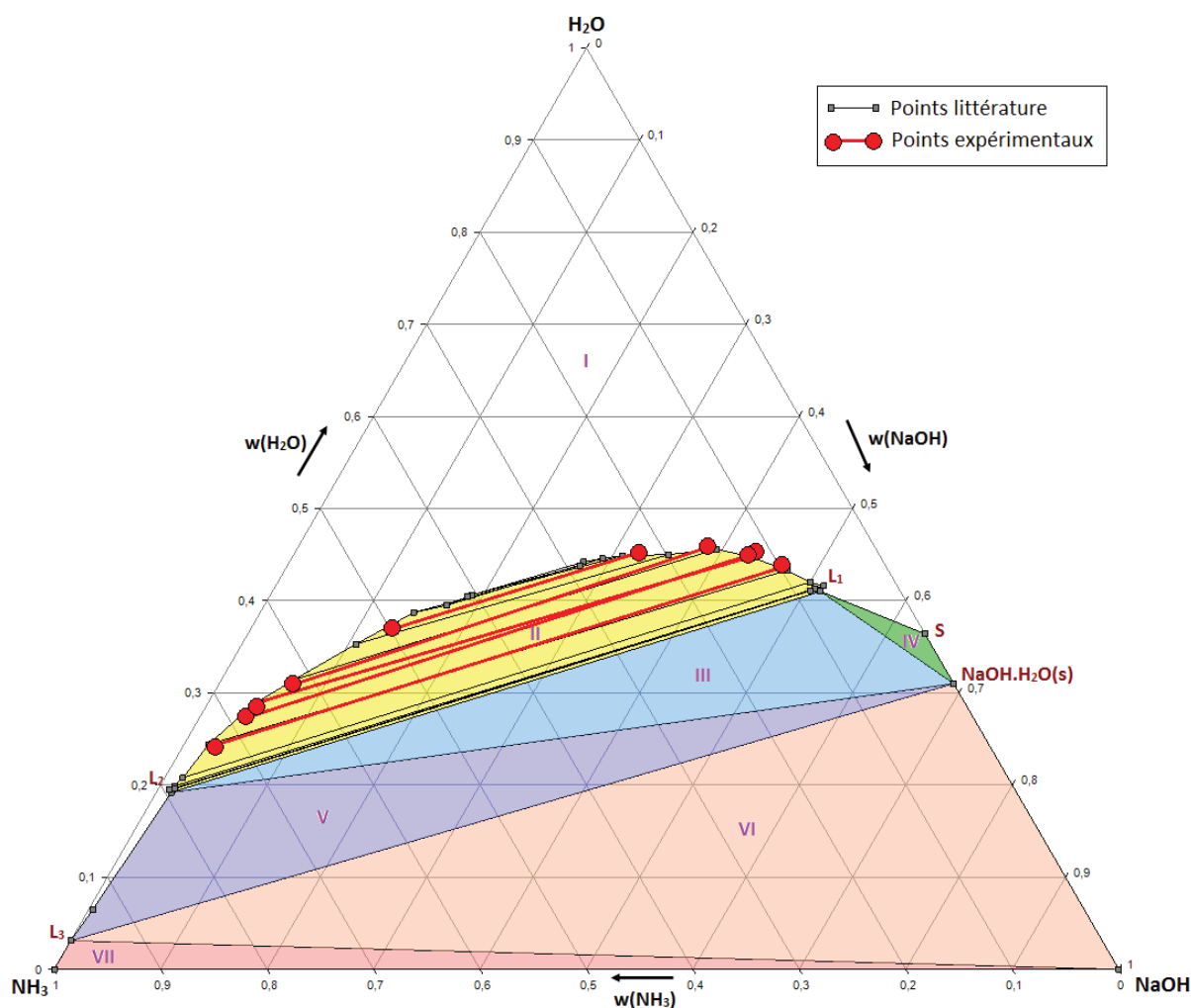


Figure 57 : Comparaison des résultats expérimentaux et de littérature : isotherme 60 °C du système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ ($15 < P < 20$ bar)

Les compositions massiques expérimentales des deux phases en équilibre se positionnent exactement sur le tracé de la courbe de démixtion issue des résultats de la littérature. L'écart moyen entre les deux séries de données est inférieur à 5 %. Au regard du nombre de prélèvements, de dilutions et d'analyses effectués au cours d'une expérience, nous sommes donc satisfaits de cet écart. Le protocole expérimental est donc validé.

4.2.3. Résultats et interprétations

Dans le diagramme binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ (Chapitre IV-3.3.), nous avons observé que la température de fusion du monohydrate $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ est de 65 °C, nous travaillerons donc au-delà de cette température afin de s'affranchir de la cristallisation de cet hydrate. De plus, des températures plus élevées entraînent une augmentation de la surface de la lacune de

miscibilité. A haute température, nous accroîtront la possibilité d'obtenir une phase organique anhydre.

Nous allons donc étudier, ici, deux sections isothermes isobares (75 °C et 85 °C) du diagramme $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ pour étudier la lacune de miscibilité à haute température afin d'optimiser la purification de l'hydrazine.

4.2.3.1 Isotherme 75 °C

La première section isotherme étudiée du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ est celle à 75 °C sous pression ($15 < P < 20$ bar). Les compositions massiques des différents points expérimentaux sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Points référencés dans la littérature				
w(NH ₃)		w(NaOH)		Phénomène
0		0,75		Solubilité de NaOH _(s) dans l'eau (Lide (2010))
Points expérimentaux obtenus par dosages acidimétriques				
Phase organique L ₂		Phase aqueuse L ₁		Phénomène
w(NH ₃)	w(NaOH)	w(NH ₃)	w(NaOH)	L ₁ + L ₂ + NaOH _(s) L _{aq} + L _{org} " " " "
0,97	0,00	0,05	0,55	
0,85	0,01	0,08	0,46	
0,77	0,03	0,09	0,43	
0,63	0,08	0,14	0,38	
0,52	0,11	0,17	0,35	
0,45	0,13	0,20	0,32	
Point critique K _c obtenu par la méthode du diamètre généralisé				
w(NH ₃)		w(NaOH)		Phénomène
0,25		0,28		Point critique K _c

Tableau 19. Composition massique des points expérimentaux du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ de l'isotherme 75 °C

La mesure est dupliquée deux fois pour chaque essai. L'incertitude des mesures est inférieure à 6 %.

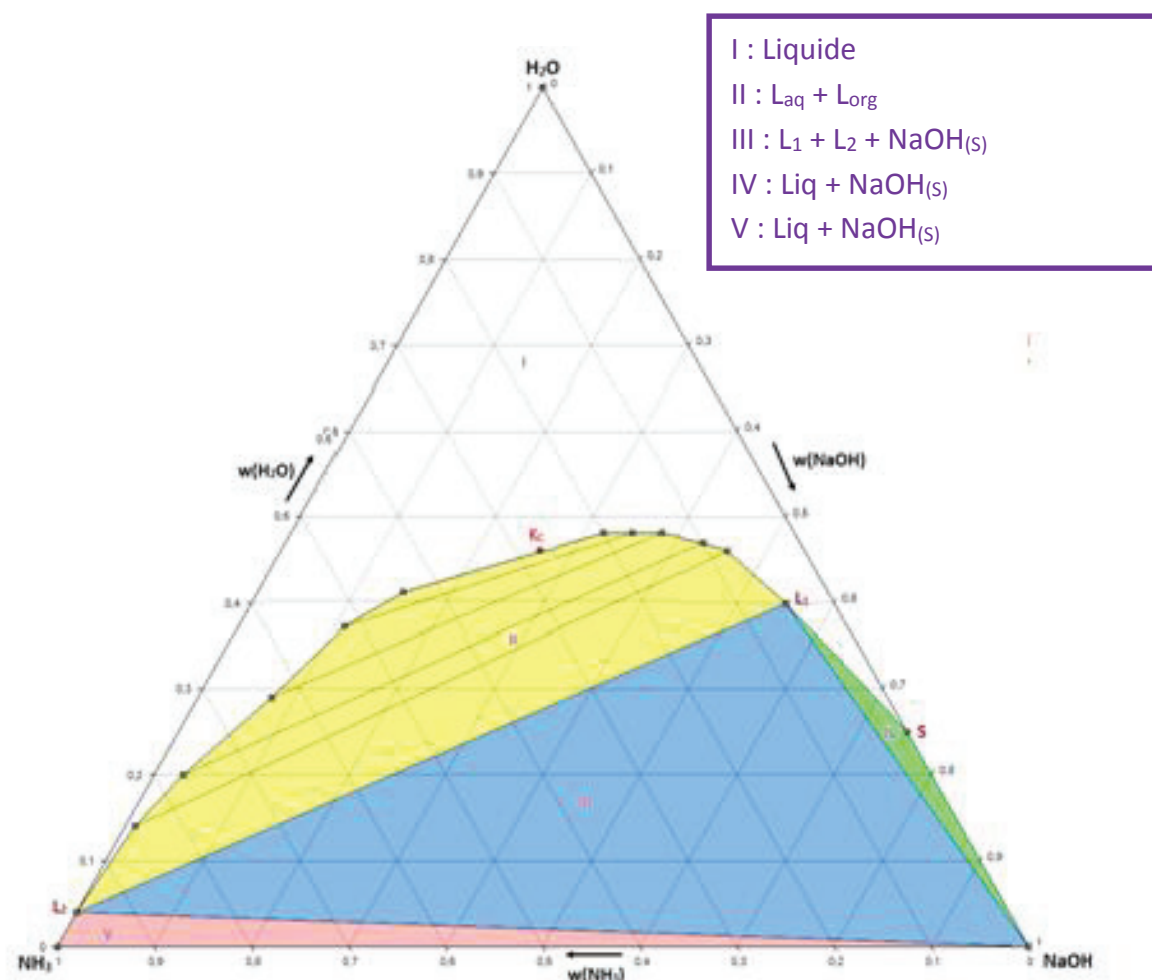


Figure 58 : Isotherme 75 °C du système ternaire H_2O-NH_3-NaOH sous pression ($15 < P < 20$ bar)

Dans cette isotherme, cinq domaines d'équilibre sont observés :

- la région complète de miscibilité (I)
- la zone de démixtion avec deux phases liquides en équilibre : $L_{aq} + L_{org}$ (II)
- le triangle invariant triphasé avec deux liquides, L_1 et L_2 , en équilibre avec le solide $NaOH_{(s)}$ (III)
- les deux domaines biphasés de cristallisation de $NaOH_{(s)}$ (IV) et (V)

K_c : point critique de la lacune de miscibilité,

S : solubilité de $NaOH_{(s)}$ dans l'eau à $T = 75$ °C (Lide (2010)).

4.2.3.2 Isotherme 85 °C

La deuxième section isotherme étudiée est celle à 85 °C sous pression ($15 < P < 20$ bar). Les compositions massiques des différents points expérimentaux sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Points référencés dans la littérature				
w(NH ₃)		w(NaOH)		Phénomène
0		0,77		Solubilité de NaOH _(s) dans l'eau (Lide (2010))
Points expérimentaux obtenus par dosages acidimétriques				
Phase organique L ₂		Phase aqueuse L ₁		Phénomène
w(NH ₃)	w(NaOH)	w(NH ₃)	w(NaOH)	L ₁ + L ₂ + NaOH _(s) L _{aq} + L _{org} " " " "
0,98	0,00	0,06	0,49	
0,92	0,02	0,09	0,43	
0,81	0,05	0,11	0,40	
0,63	0,11	0,14	0,35	
0,49	0,15	0,17	0,32	
0,30	0,23	0,22	0,28	
Point critique K _c obtenu par la méthode du diamètre généralisé				
w(NH ₃)		w(NaOH)		Phénomène
0,25		0,26		Point critique K _c

Tableau 20. Compositions massiques des points expérimentaux du système ternaire H₂O-NH₃-NaOH de l'isotherme 85 °C

La mesure est dupliquée deux fois pour chaque essai. L'incertitude des mesures est inférieure à 6 %.

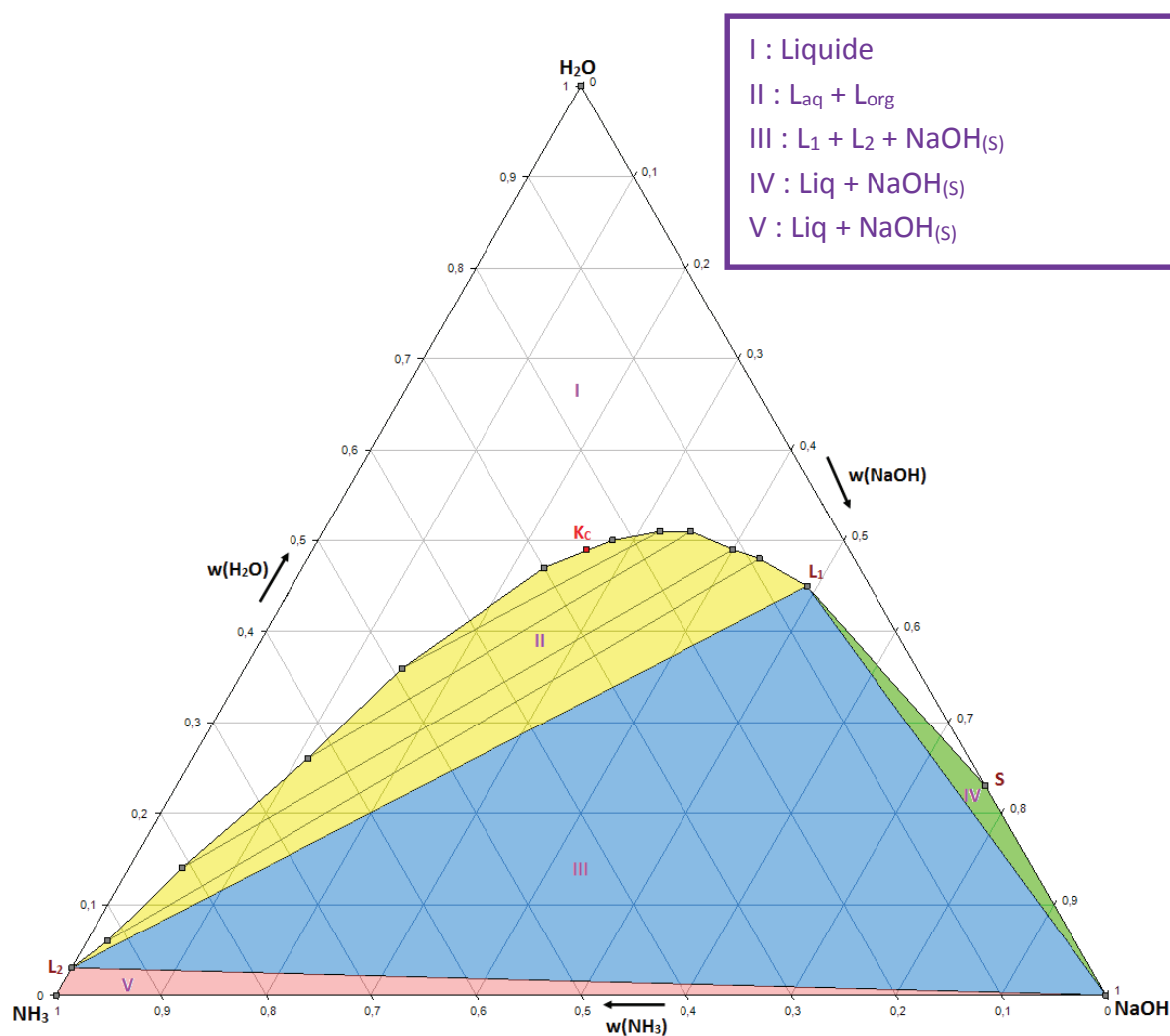


Figure 59 : Isotherme 85 °C du système ternaire H_2O-NH_3-NaOH sous pression ($15 < P < 20$ bar)

Nous retrouvons les domaines d'équilibre de l'isotherme à 75 °C.

4.2.3.3 Test de cohérence

Les résultats expérimentaux relatifs aux courbes binodales ne peuvent pas être évalués par des critères thermodynamiques dérivés de la relation de Gibbs-Duhem. C'est la raison pour laquelle, nous avons utilisé le test empirique proposé par Othmer (1942)⁵⁷. Selon l'auteur, les données expérimentales de démixtion doivent satisfaire à la relation linéaire suivante:

$$\ln\left(\frac{1-x_{12}}{x_{12}}\right) = A + B \cdot \ln\left(\frac{1-x_{23}}{x_{23}}\right)$$

Avec :

x_{12} : fraction massique de NH_3 dans la phase organique,

x_{23} : fraction massique de NaOH dans la phase aqueuse,

A et B : constantes.

Les résultats de ces tests sont présentés dans les Figures 60 et 61, dans lesquelles :

ϕ_{org} représente le terme $\ln\left(\frac{1-x_{12}}{x_{12}}\right)$

ϕ_{aq} représente le terme $\ln\left(\frac{1-x_{23}}{x_{23}}\right)$

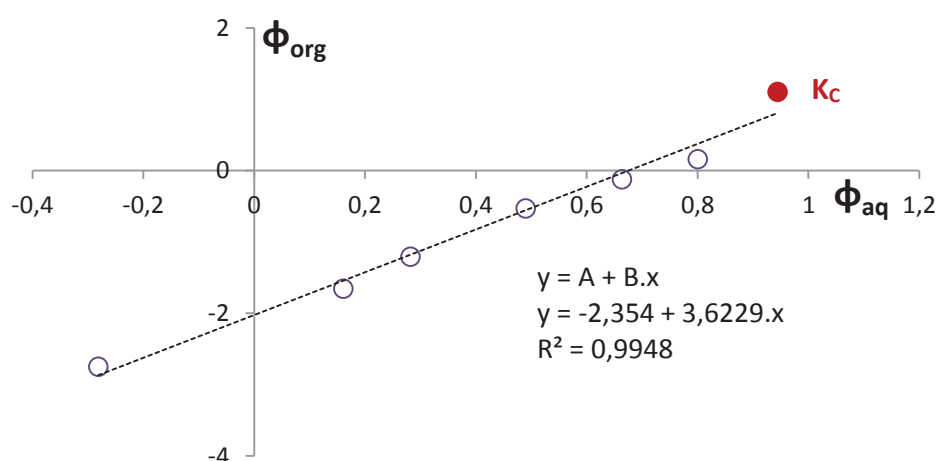


Figure 60. Droite d'Othmer-Tobias pour l'isotherme 75 °C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$

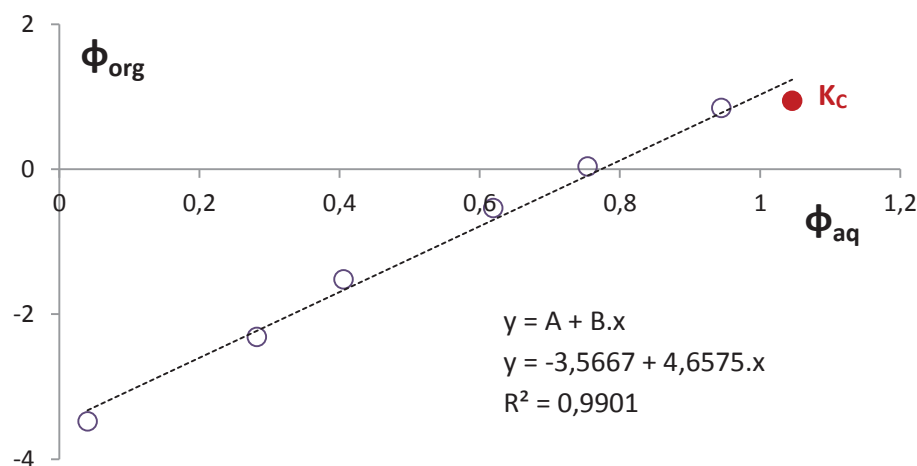


Figure 61. Droite d'Othmer-Tobias pour l'isotherme 85 °C du système ternaire H_2O-NH_3-NaOH

La linéarité des points, représentée par le coefficient de corrélation R^2 , indique la cohérence des données expérimentales des différentes conodes par rapport aux conditions expérimentales. Les paramètres de corrélation expérimentaux sont reportés dans le tableau suivant.

Isotherme	A	B	R^2
75 °C	-2,354	3,623	0,995
85 °C	-3,567	4,657	0,990

Tableau 21. Paramètres des tests de cohérence d'Othmer et Tobias pour les deux isothermes du système ternaire H_2O-NH_3-NaOH

Les points expérimentaux et les points critiques satisfont remarquablement au test de cohérence. Ce résultat est intéressant car il permet de valider leur utilisation jusqu'au voisinage du point critique où les points conjugués sont très proches.

4.2.4. Conclusions

La lacune de démixtion apparaît entre 25 et 35 °C. L'évolution de la composition L_1 et L_2 est reportée dans le tableau suivant :

Température (°C)	Composition massique de L_2		Composition massique de L_1	
	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH
35	0,51	0,13	0,21	0,35
40	0,59	0,08	0,16	0,38
50	0,70	0,03	0,13	0,45
60	0,79	0,01	0,08	0,51
75	0,96	0,00	0,05	0,55
85	0,97	0,00	0,06	0,49

Tableau 22 : Evolution de la composition massique de L_1 et L_2 en fonction de la température

Nous remarquons que la tendance à la démixtion est favorisée par une élévation de la température. Nous notons également la disparition des domaines de cristallisation liés au monohydrate de sodium (NaOH.H₂O) entre les isothermes 60 et 75 °C, cet hydrate ayant une température de fusion congruente de $T_{\text{fus}} = 65$ °C (Chapitre IV-3.3.). La zone de démixtion est ainsi nettement plus importante pour les isothermes 60 et 75 °C ($w_{\text{NH}_3}(L_2) = 0,794 \rightarrow 0,962$).

Nous constatons que plus la température augmente plus le liquide L_1 aqueux se concentre en NaOH ($\Delta T = 45$ °C, $\Delta w_{\text{NaOH}} = 0,168$) et plus le liquide organique L_2 s'enrichit en NH₃ ($\Delta T = 45$ °C, $\Delta w_{\text{NH}_3} = 0,377$). Nous obtenons une phase organique quasiment anhydre par démixtion avec la soude à 85 °C (L_2 : $w_{\text{NH}_3} = 0,971$; $w_{\text{NaOH}} = 0,00$).

Pour l'étude du système quaternaire H₂O-NH₃-N₂H₄-NaOH et l'optimisation du procédé d'extraction, nous travaillerons donc aux deux températures suivantes : 75 et 85 °C.

5. Système quaternaire H₂O-NH₃-N₂H₄-NaOH

Au niveau des innovations proposées pour le procédé d'extraction, l'ammoniac n'est plus initialement éliminé du milieu réactionnel par stripping mais conservé pour favoriser le transfert de l'hydrazine lors de l'opération de démixtion liquide-liquide. L'objectif est désormais de séparer l'hydrazine des composés non volatils (H₂O, NaOH, NaCl) et de la concentrer en une phase organique riche en composés volatils, facilement évaporables. En effet, l'hydrazine aura tendance, par démixtion, à se concentrer dans la phase organique supérieure, riche en ammoniac, par effet de solvant.

Nous allons donc essayer de quantifier l'influence de la température et de la quantité de NaOH ajoutée sur le rendement d'extraction de N₂H₄.

Des essais de démixtion sur des mélanges quaternaires synthétiques H₂O-NH₃-N₂H₄-NaOH ont été ainsi réalisés à 75 et 85 °C.

Dans le chapitre III dévolu aux cinétiques (3.13.), nous avons démontré que plus le rapport R, avec $R = [\text{NH}_3]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0$, était élevé, meilleur était le rendement de synthèse. Nous avons alors déterminé une valeur optimale voisine de 50. Nous avons donc choisi de travailler avec un rapport massique global $R = m(\text{NH}_3)/m(\text{N}_2\text{H}_4)$ de l'ordre de 50 pour toutes nos mesures

Pour chaque température, nous réalisons trois essais de démixtion en faisant varier la quantité de soude pour une même quantité d'ammoniac et d'eau (350 g de solution de NH₃ à 0,32 en masse). Les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 23 et 24 :

N° de l'essai		Phase organique (légère)			Phase aqueuse (lourde)		
		w(NH ₃)	w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	w(NH ₃)	w(N ₂ H ₄)	NaOH
1	w	0,486	0,024	0,109	0,167	0,000	0,351
	m _{NaOH} = 165 g	R = m ₀ (NH ₃)/m ₀ (N ₂ H ₄) : 48,0					
		Taux de récupération en N ₂ H ₄ : 92,2 %					
		Constante de partage [N ₂ H ₄] _{org} /[N ₂ H ₄] _{aq} : 58,6					
2	w	0,683	0,022	0,048	0,107	0,000	0,399
	m _{NaOH} = 189 g	R = m ₀ (NH ₃)/m ₀ (N ₂ H ₄) : 46,6					
		Taux de récupération en N ₂ H ₄ : 94,9 %					
		Constante de partage [N ₂ H ₄] _{org} /[N ₂ H ₄] _{aq} : 71,0					
3	w	0,902	0,022	0,005	0,067	0,000	0,501
	m _{NaOH} = 275 g	R = m ₀ (NH ₃)/m ₀ (N ₂ H ₄) : 48,6					
		Taux de récupération en N ₂ H ₄ : 96,6 %					
		Constante de partage [N ₂ H ₄] _{org} /[N ₂ H ₄] _{aq} : 83,3					

Tableau 23. Résultats expérimentaux des essais sur les mélanges quaternaires
 $H_2O-NH_3-N_2H_4-NaOH$ à 75 °C

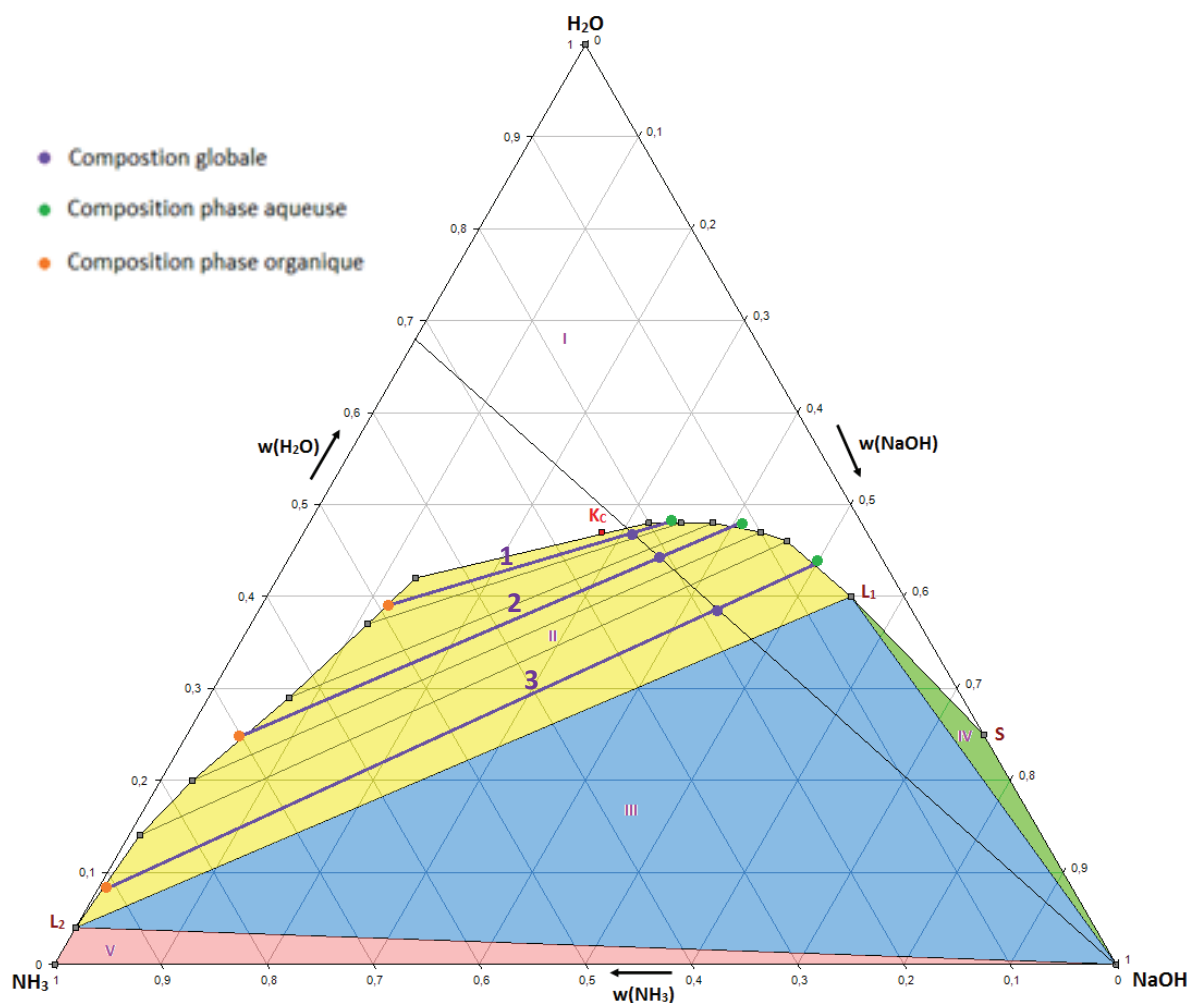


Figure 62. Résultats expérimentaux des essais sur les mélanges quaternaires
 $H_2O-NH_3-N_2H_4-NaOH$ à 75 °C en assimilant l'hydrazine à l'ammoniac

N° de l'essai		Phase organique (légère)			Phase aqueuse (lourde)		
		w(NH ₃)	w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	w(NH ₃)	w(N ₂ H ₄)	NaOH
1	w	0,552	0,024	0,129	0,155	0,000	0,336
	m _{NaOH} = 150 g	R = m ₀ (NH ₃)/m ₀ (N ₂ H ₄) : 47,7					
		Taux de récupération en N ₂ H ₄ : 93,1 %					
		Constante de partage [N ₂ H ₄] _{org} /[N ₂ H ₄] _{aq} : 59,0					
2	w	0,783	0,025	0,048	0,111	0,000	0,409
	m _{NaOH} = 189 g	R = m ₀ (NH ₃)/m ₀ (N ₂ H ₄) : 46,0					
		Taux de récupération en N ₂ H ₄ : 95,5 %					
		Constante de partage [N ₂ H ₄] _{org} /[N ₂ H ₄] _{aq} : 82,1					
3	w	0,920	0,024	0,011	0,068	0,000	0,475
	m _{NaOH} = 244 g	R = m ₀ (NH ₃)/m ₀ (N ₂ H ₄) : 45,2					
		Taux de récupération en N ₂ H ₄ : 97,4 %					
		Constante de partage [N ₂ H ₄] _{org} /[N ₂ H ₄] _{aq} : 108,5					

Tableau 24. Résultats expérimentaux des essais sur les mélanges quaternaires
H₂O-NH₃-N₂H₄-NaOH à 85 °C

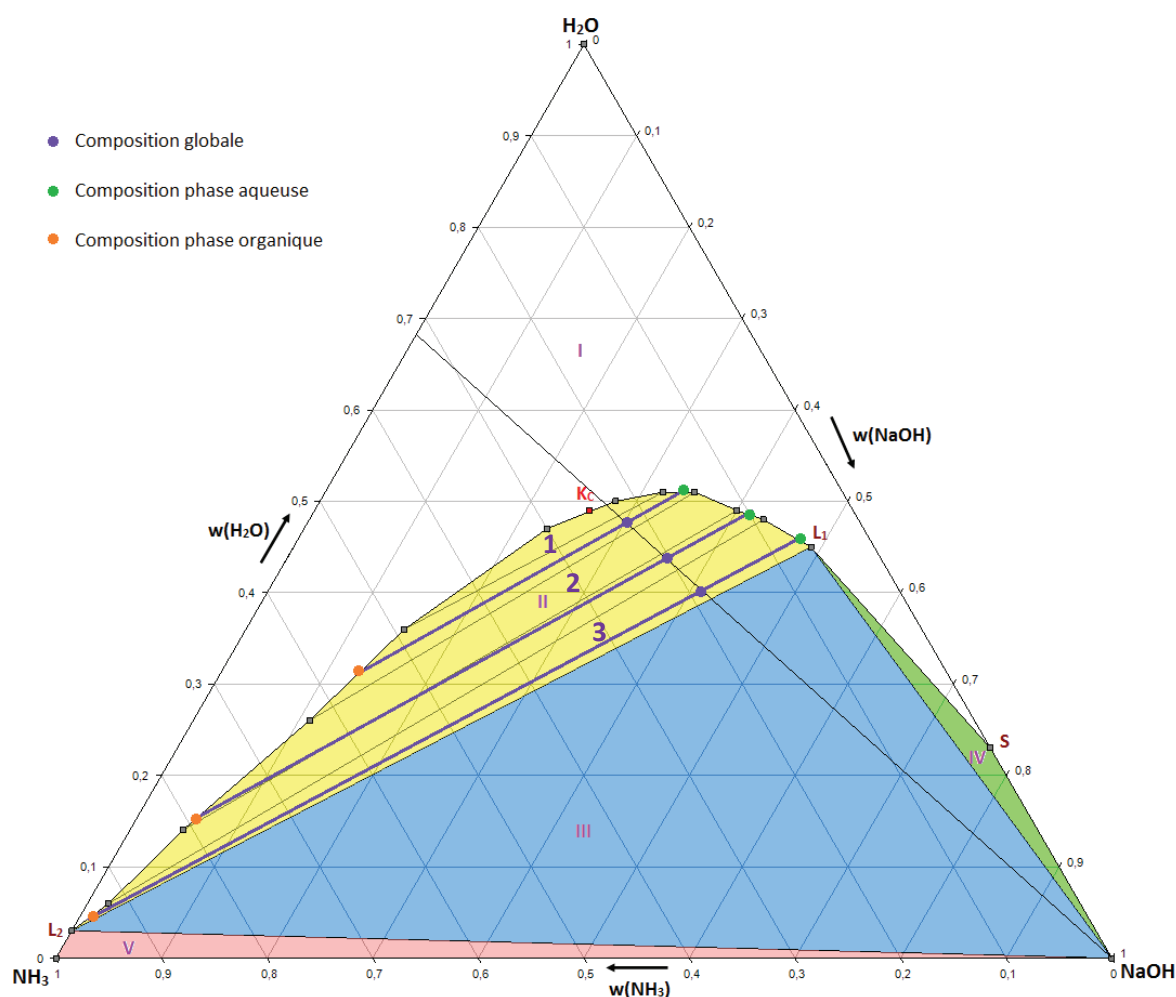


Figure 63. Résultats expérimentaux des essais sur les mélanges quaternaires
H₂O-NH₃-N₂H₄-NaOH à 85 °C en assimilant l'hydrazine à l'ammoniac

En assimilant l'hydrazine à l'ammoniac, pour les deux températures, nous retombons bien sur les conodes de la courbe de démixtion du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$.

Nous observons que, pour tous les essais réalisés, la démixtion par ajout de soude anhydre permet une bonne récupération de l'hydrazine (> 92 %). Nous remarquons également qu'une augmentation de température a peu d'influence sur ce taux (moins de 1 %).

L'expérience confirme que, plus nous ajoutons de la soude plus l'effet de solvant de l'ammoniac est important et plus le taux de récupération de l'hydrazine dans la phase organique sera élevé :

- 85°C, Essai 1 : $m_{\text{NaOH}} = 150 \text{ g}$ → Taux de récupération : 93,1 %
- 85°C, Essai 2 : $m_{\text{NaOH}} = 189 \text{ g}$ → Taux de récupération : 95,5 %
- 85°C, Essai 3 : $m_{\text{NaOH}} = 244 \text{ g}$ → Taux de récupération : 97,4 %

Nous remarquons que le troisième essai donne un meilleur taux de récupération, mais il nécessite une quantité plus importante de soude, ce qui augmente le coût de l'extraction. Pour une industrialisation il faudra trouver un compromis entre la quantité de produit récupérée et le coût en réactif.

6. Conclusion

L'étude du système ternaire isobare solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NaOH}$ a montré que l'extraction liquide-liquide par relargage à la soude ne permettait pas d'obtenir une teneur massique supérieure à 92,7 % en hydrazine pour une température de 100°C. Pour obtenir des solutions plus concentrées en hydrazine, il est donc nécessaire d'augmenter la température. Cependant, en raison de la toxicité des vapeurs d'hydrazine, cette solution n'a pas été envisagée.

Au vu des fortes concentrations en ammoniac dans les liqueurs réactionnelles, nous avons fait l'hypothèse que l'ammoniac allait piloter la démixtion par effet de solvant et entraîner favorablement l'hydrazine. Nous avons alors étudié le système ternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$ et révélé la présence d'une zone de démixtion importante à la température de 85 °C ($w(\text{NH}_3) = 0,97$ pour le liquide invariant organique).

Enfin, nous avons vérifié notre hypothèse selon laquelle l'hydrazine est entraînée dans la phase ammoniacale lors de la démixtion en étudiant le système quaternaire solide-liquide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NH}_3-\text{NaOH}$. Pour les paramètres optimaux de synthèse, le taux de récupération de l'hydrazine lors de l'extraction liquide-liquide est supérieur à 97 %.

Chapitre V

Applications à l'extraction et schémas de procédé

1.	Procédé classique	139
2.	Définition du nouveau procédé	145
3.	Innovations	151

Le but de ce chapitre est de proposer un nouveau procédé d'extraction et de purification de l'hydrazine à partir de la solution de synthèse optimisée (Chapitre III-3.3.). Dans un premier temps, une description détaillée de l'ancien procédé est proposée. Puis, le nouveau procédé sera décrit avec les différentes étapes unitaires optimisées.

1. Procédé classique

La voie de purification du procédé traditionnel (Abraham (1985)¹) consiste, dans un premier temps, à séparer l'excès d'ammoniac par stripping, puis à le recycler en amont de la synthèse. La solution résultante, épuisée en sels par évaporation/élutriation, est ensuite distillée de manière à obtenir le mélange azéotropique eau-hydrazine titrant 0,701 en masse de N_2H_4 ($T_{eb} = 120,3\text{ °C}$). En exploitant la lacune de miscibilité du diagramme de phases ternaire $H_2O-N_2H_4-NaOH$, la concentration de la phase organique s'établit, à 100 °C , à une teneur massique maximale de 0,93 en N_2H_4 .

A ce stade, deux voies sont possibles pour obtenir un produit conforme aux spécifications spatiales (Figure 62) :

- option 1 : La solution d'hydrazine récupérée, très appauvrie en sodium, est traitée au travers d'une résine échangeuse d'ions pour extraire les cations Na^+ , nuisibles à la propulsion. Les traces d'eau sont ensuite éliminées par cristallisation fractionnée à basse température, afin d'éviter tout risque d'explosion.
- option 2 : La solution récupérée est distillée sous pression réduite. Nous obtenons en tête de colonne l'hydrazine anhydre et en pied l'hydrazine résiduelle sous forme d'azéotrope, qui est ensuite recyclé en amont de la démixtion.

La solution d'hydrazine obtenue, dans les deux cas, présente une teneur massique en N_2H_4 supérieure à 0,99. Le schéma de procédé est présenté Figure 62.

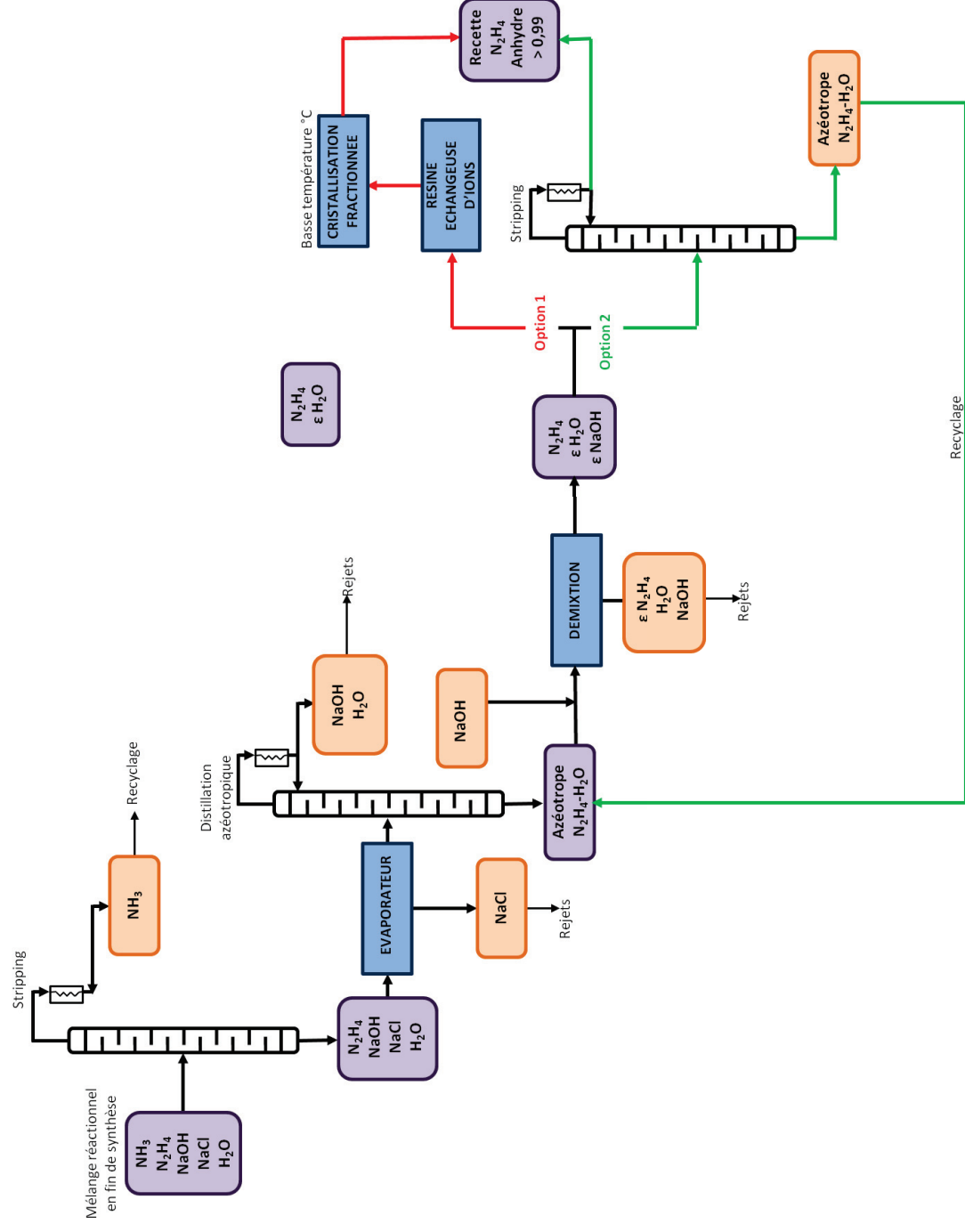


Figure 64 : Schéma du procédé d'extraction de N_2H_4 selon le procédé traditionnel

Afin de comparer les deux procédés, nous allons analyser les caractéristiques de la démixtion liquide-liquide et de la cristallisation fractionnée.

Démixtion liquide-liquide

Habituellement les conditions de température retenues dans l'industrie, au niveau de la démixtion liquide-liquide, se situent à 70 °C (phase organique : $w(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,903$ / $w(\text{NaOH}) = 0,021$ / $w(\text{H}_2\text{O}) = 0,076$). Examinons maintenant ce qui se passe à une température de 100 °C au niveau du système ternaire H_2O - N_2H_4 - NaOH .

Lors de l'ajout de soude anhydre, le point représentatif de la composition globale du mélange se déplace sur la coupe isopléthique Azéotrope- NaOH . Ce tracé permet ainsi de déterminer la quantité de soude optimale à ajouter sans entrer dans le domaine triphasé, synonyme de précipitation de $\text{NaOH}_{(s)}$. Au niveau de la conode limite du domaine biphasé liquide-liquide, la composition globale massique du mélange devient : 0,39 N_2H_4 , 0,17 H_2O et 0,44 NaOH . La composition massique du liquide invariant organique L_1 est de 0,927 en N_2H_4 et celle du liquide invariant aqueux L_2 de 0,053. Nous observons ainsi que le passage de 70 à 100 °C n'apporte qu'un gain relatif en concentration d'hydrazine (+ 0,026). Pour une masse de 1kg de solution de synthèse, il faut ajouter, dans ces conditions, 795 g de NaOH anhydre (Figure 63).

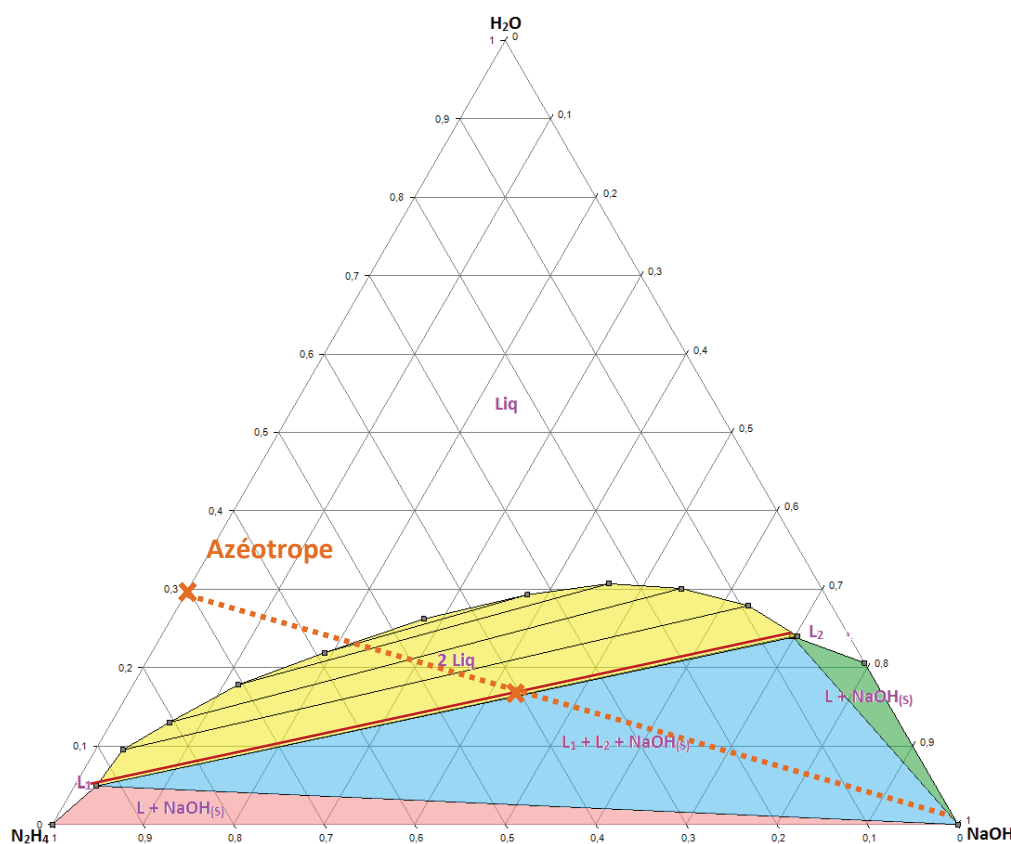
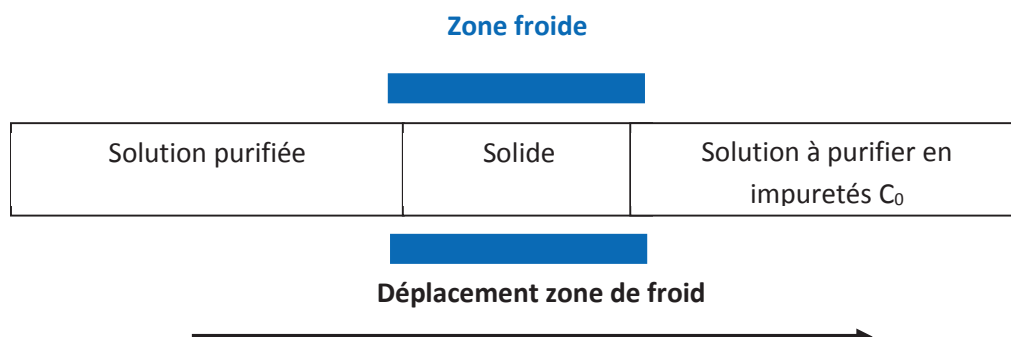


Figure 65 : Isotherme 100 °C du système ternaire solide-liquide-liquide H_2O - N_2H_4 - NaOH , $P= 1\text{bar}$ (Penneman et Audrieth (1949)⁶⁰)

Cristallisation fractionnée

La cristallisation fractionnée consiste à déplacer une zone gelée le long d'un tube contenant la solution à purifier.



La pertinence de cette technique dépend du coefficient de partage k_0 de l'impureté entre les phases liquide et solide.

$$k_0 = \frac{C_i^{sol}}{C_i^{liq}}$$

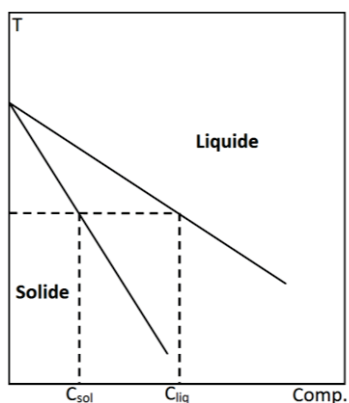
Où C_i^{sol} est la concentration en impureté i dans la phase solide

C_i^{liq} est la concentration en impureté i dans la phase liquide

Deux cas sont alors possibles :

Si $k_0 < 1$:

- Appauvrissement du solide en impuretés
- Enrichissement du liquide en impuretés



Si $k_0 > 1$:

- Appauvrissement du liquide en impuretés
- Enrichissement du solide en impuretés

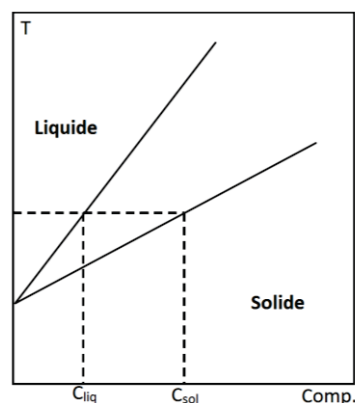


Figure 66 : Evolution des liquidus et solidus dans le cas de $k_0 < 1$ et $k_0 > 1$

Dans le cas du diagramme binaire solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ (Figure 65), le coefficient de ségrégation k_0 est nettement inférieur à 1 ($C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} < C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}$) donc la purification du solide et l'obtention d'hydrazine anhydre sont possibles.

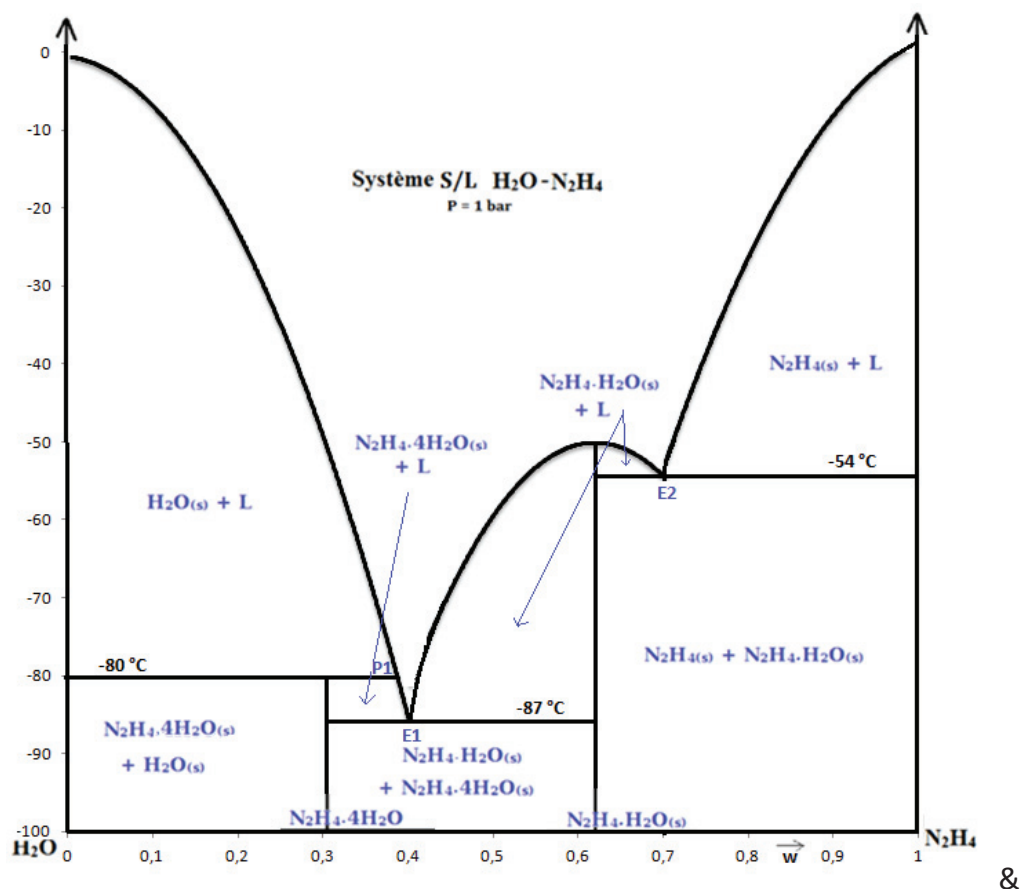


Figure 67 : Diagramme binaire solide-liquide $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ à $P = 1 \text{ bar}$ (McMillan (1965)⁵³)

Les flux en réactifs et produits à la sortie de chaque traitement ont été quantifiés à partir des conditions de synthèse optimisées (Chapitre III-3.) suivantes : $T = 85 \text{ °C}$, $\text{pH}_{\text{final}} = 13,8$ et $R = 50$ ($[\text{NH}_3]_0 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Ils sont présentés dans la Figure 66.

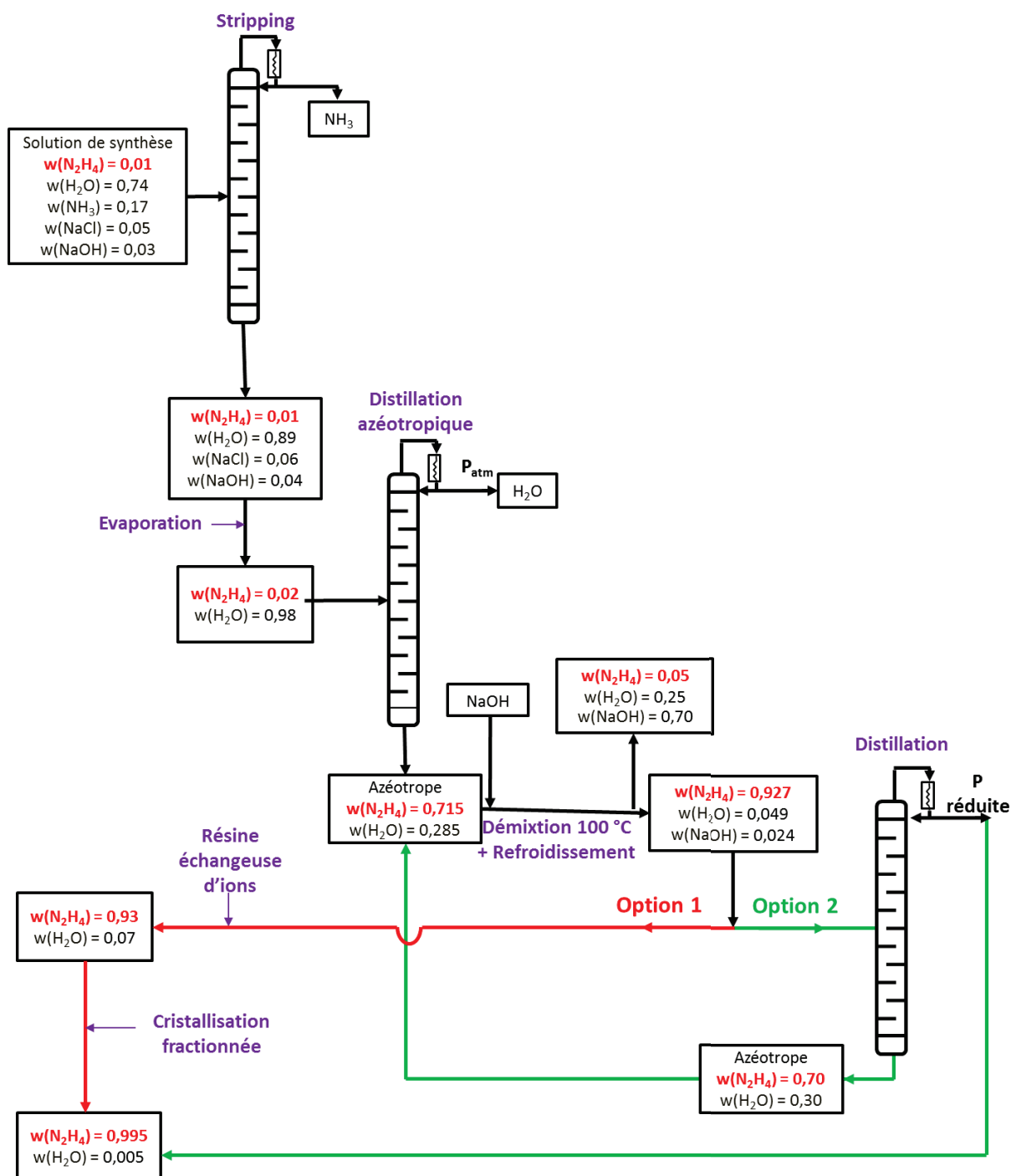


Figure 68 : Schéma des flux d'entrée et de sortie des réactifs et produits du procédé traditionnel dans les conditions de synthèse optimisées

2. Définition du nouveau procédé

La nouvelle voie de purification consiste à mettre à profit l'existence d'une lacune de miscibilité dans le diagramme ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NaOH}$, de manière à obtenir une phase ammoniacale préférentiellement anhydre contenant la totalité de l'hydrazine des solutions brutes de synthèse.

Les travaux précédents ont montré que la température optimale pour obtenir une phase ammoniacale contenant un taux minimum en eau et maximum en hydrazine est de 85 °C. Il s'agit, à présent, de déterminer les quantités de soude correspondantes.

Le milieu réactionnel de synthèse sera représenté par le point M, dont les coordonnées massiques sont données dans le tableau 25.

Deux procédures peuvent être adoptées pour l'étape d'extraction liquide-liquide : l'ajout de soude en une ou deux étapes de démixtion consécutives.

	w(N_2H_4)	w(NH_3)	w(H_2O)	w(NaCl)	w(NaOH)
Composition initiale	0,005	0,174	0,745	0,047	0,029
Composition corrigée M	0,19		0,78	/	0,03

Tableau 25 : *Compositions massiques du milieu réactionnel synthétique et corrigé*

- Quantité de soude pour une extraction en une étape de démixtion

Lors de l'ajout de soude anhydre, le point représentatif de la composition globale du mélange se déplace sur le segment M-NaOH (Figure 67). Le point Mmax représente la quantité maximale de soude pouvant être ajoutée, sans précipitation de $\text{NaOH}_{(s)}$.

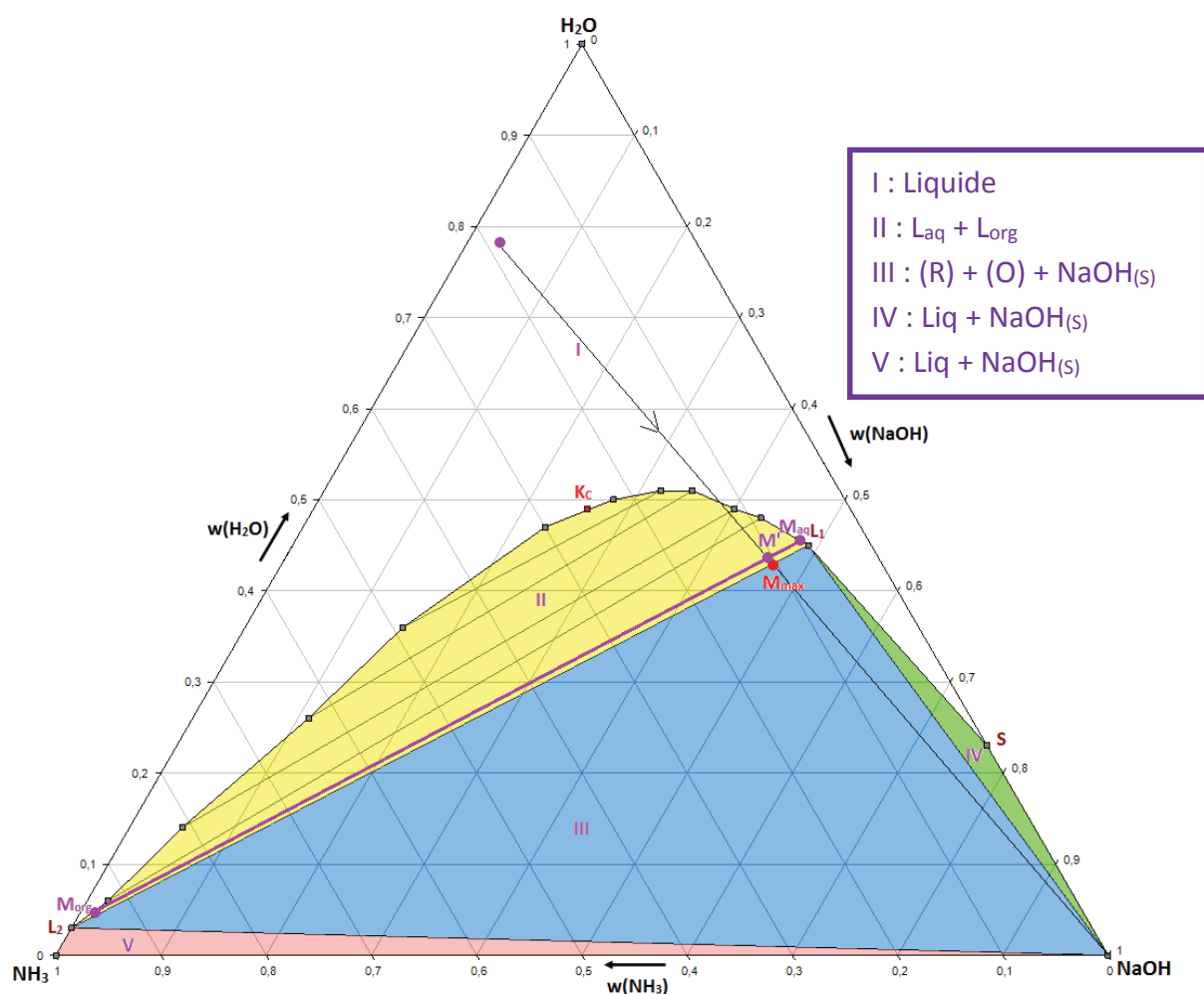


Figure 69 : Evolution de la composition massique globale du milieu réactionnel lors de l'ajout de soude solide anhydre à 85 °C

La quantité de soude anhydre à ajouter est de 817 g de soude anhydre pour 1 kg de solution brute de synthèse (M), la composition globale devient M'.

Après ajout d'une quantité optimisée de soude anhydre, le mélange se retrouve à la composition M et se sépare en deux phases dont les coordonnées massiques sont les suivantes :

	masse (g)	w(Organique) (N ₂ H ₄ + NH ₃)	w(NaOH)	w(H ₂ O)
Phase organique	129	0,95	0,01	0,04
Phase aqueuse	1621	0,07	0,48	0,45

Tableau 26 : Compositions massiques du milieu réactionnel M' après démixtion

Afin de limiter les quantités en hydroxyde de sodium requises, nous avons testé une extraction avec deux démixtions successives.

- Quantités de soude pour une extraction en deux étapes de démixtion

Comme précédemment, le point M représente la composition initiale du mélange de synthèse. Après ajout d'une masse m_1 de soude, le mélange se situe à la composition globale M_1 , sur la conode C_1 . Corrélativement, les compositions des phases en équilibre sont désignées par les points $M_1(aq)$ et $M_1(org)$. Au cours de la seconde opération, la phase organique ($M_1(org)$) est alors récupérée et une masse m_2 supplémentaire de soude est introduite. Après démixtion, les coordonnées des phases aqueuse et organique en équilibre sont maintenant représentées par les points $M_2(aq)$ et $M_2(org)$ (conode limite).

Cette voie d'extraction est schématisée sur la Figure 68. Le tableau suivant présente les masses de chaque phase récupérées et de soude ajoutée lors de l'extraction en deux étapes.

Conode intermédiaire	1 ^{ère} extraction		2 ^{ème} extraction		mNaOH totale (g)
	$m_1(aq)$ (g)	$m_1(org)$ (g)	$m_2(aq)$ (g)	$m_2(org)$ (g)	
C_1	563,8	21,4	3,5	17,6	567,3

Tableau 27 : *Masses de chaque phase et quantité de soude solide anhydre lors de l'extraction en deux étapes*

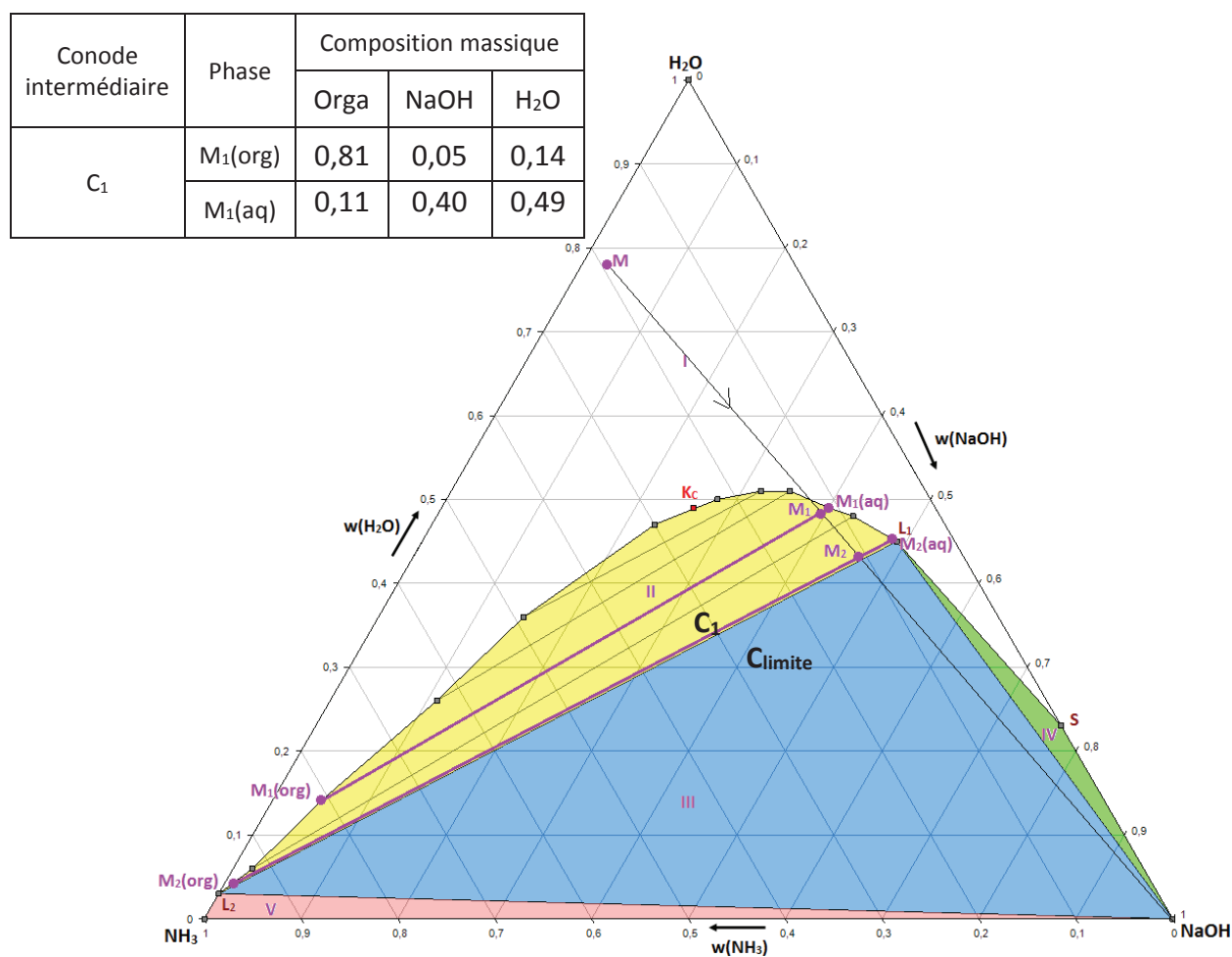


Figure 70 : Evolution de la composition massique globale du milieu réactionnel lors de l'ajout de soude solide anhydre à 85 °C en deux étapes en passant par la conode intermédiaire C₁

Nous avons également simulé un second chemin à partir de la conode intermédiaire C₂. Les résultats correspondants sont consignés sur la Figure 69 et le tableau 28 :

Conode intermédiaire	1ère extraction		2ème extraction		mNaOH totale (g)
	m ₁ (aq) (g)	m ₁ (org) (g)	m ₂ (aq) (g)	m ₁ (org) (g)	
C ₂	618,0	46,5	0,7	43,0	618,7

Tableau 28 : Masses de chaque phase et quantité de soude solide anhydre lors d'une extraction en deux étapes

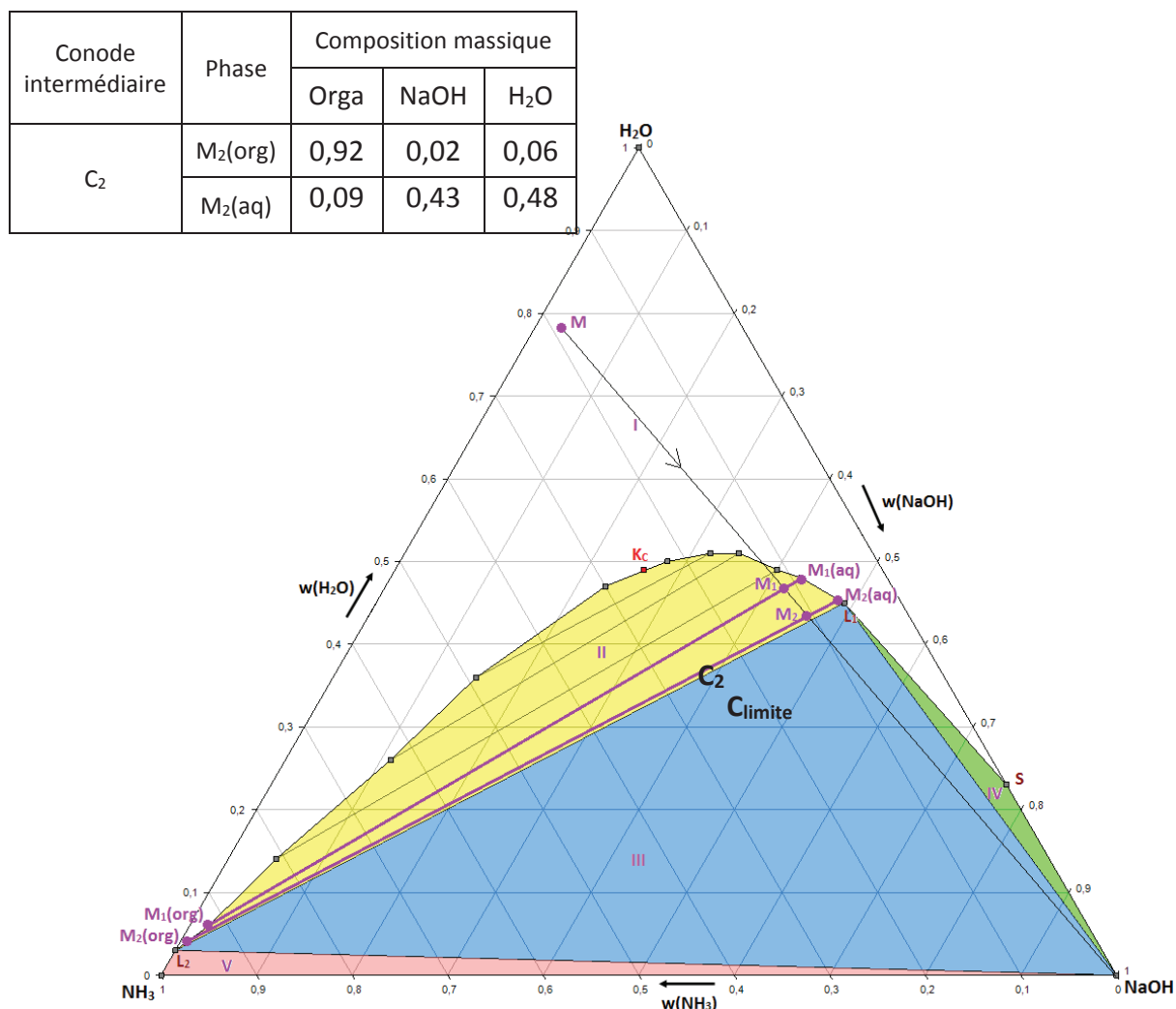


Figure 71 : Evolution de la composition massique globale du milieu réactionnel lors de l'ajout de soude solide anhydre à 85 °C en deux étapes en passant par la conode intermédiaire C₂

L'extraction en deux étapes successives permet une réduction des quantités de soude de 17 % (conode C₂) à 25 % (conode C₁) et génère moins d'effluents à traiter. Cependant, d'un point de vue industriel, elle induit une étape supplémentaire de séparation avec les pertes de matières associées.

La suite de l'extraction est la même que le procédé traditionnel (option 1 et option 2). Les résultats chiffrés correspondants à chaque opération sont exposés dans la Figure 70 où les deux options sont présentées.

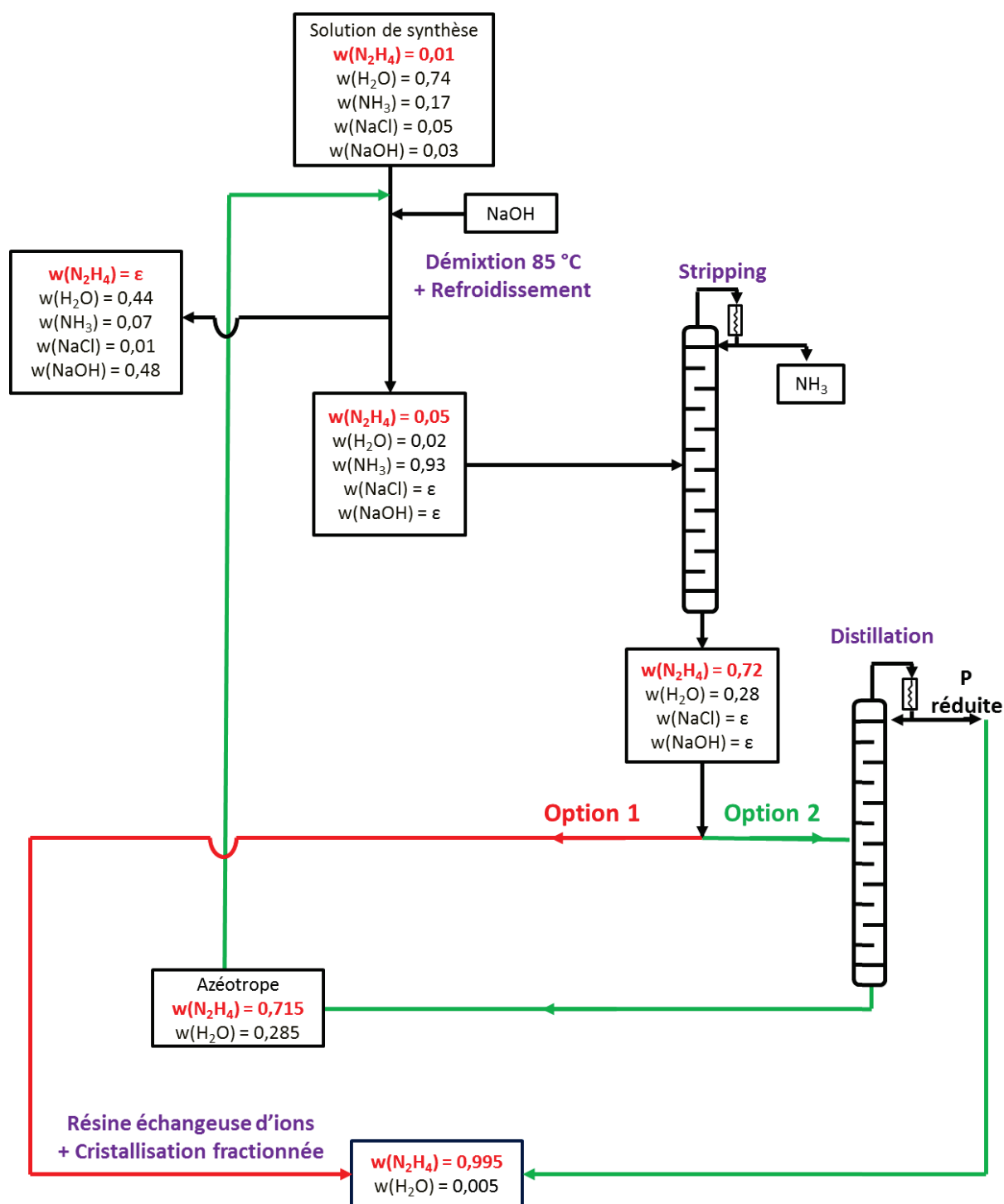


Figure 72 : Schéma des flux d'entrée et de sortie des réactifs et produits du nouveau procédé

3. Innovations

Au cours de ce chapitre, une nouvelle piste innovante a été mise au point et chiffrée. Elle consiste en une démixtion immédiate des solutions brutes de synthèse en une phase ammoniacale qui joue à la fois le rôle de réactif et de solvant. Nous avons réussi, par addition d'hydroxyde de sodium, à obtenir une phase quasiment anhydre avec une teneur en eau inférieure à celle de l'azéotrope.

Ce nouveau procédé d'extraction nous permet de nous affranchir de l'étape d'évaporation et d'élutriation en continu du chlorure de sodium. Cette opération est extrêmement énergivore puisque le gain massique en hydrazine est quasi nul. De plus, l'élimination des sels en continu est une opération difficile à maîtriser avec des risques d'obstruction des canalisations. Dans le présent procédé, l'élimination des sels s'opère au niveau de la démixtion, avec une récupération de 99 % dans la phase lourde.

Cette nouvelle voie permet également de supprimer la distillation azéotropique qui consiste à éliminer la totalité de l'eau (97 %), puisque les solutions sont très diluées en raison du faible titre des solutions d'hypochlorite de sodium industrielles.

Cette voie d'extraction originale apporte des améliorations significatives au procédé traditionnel. Cependant, pour vérifier sa faisabilité industrielle et quantifier le coût, une étude à l'échelle pilote dans les conditions précitées s'avère nécessaire.

Conclusion

L'hydrazine N_2H_4 est un composé employé principalement dans l'industrie aéronautique. L'hydrazine qui nous intéresse ici, est l'Hydrazine Haute Pureté (HPH) qui est un monergol à très haute valeur ajoutée, utilisé dans les véhicules spatiaux et les moteurs des satellites. Les spécifications sont très pointues puisque la teneur en carbone et CO_2 doit-être inférieure à 30 ppm et la teneur massique en eau inférieure à 0,005.

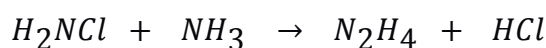
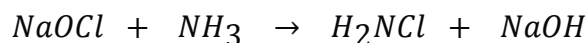
L'hydrazine peut être synthétisée par différents procédés. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la voie Raschig. Cette méthode comporte de nombreux avantages : sélectivité, chimie dans l'eau (pas de solvant organique), réactifs peu polluants et faible coût des matières premières par rapport aux autres procédés de synthèse traditionnels. D'autre part, elle est flexible et peut être conduite en batch et en continu. Par contre, la teneur finale en hydrazine est très faible et nécessite de nombreuses opérations unitaires d'extraction et de purification.

Le but de ce mémoire concerne la recherche d'un nouveau procédé d'extraction et de purification afin de réduire les quantités de matières premières injectées, le nombre d'opérations unitaires, et, corrélativement l'énergie mise en œuvre.

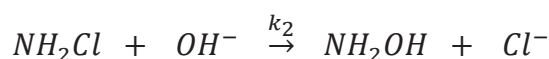
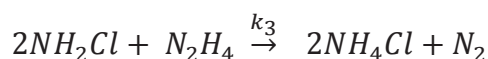
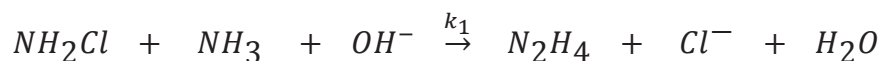
Ces travaux ont ainsi nécessité une mise en cohérence des études cinétiques des réactions de synthèse et des équilibres entre phases impliqués.

Segment synthèse

La réaction de synthèse de l'hydrazine par la voie Raschig s'effectue en deux étapes :



Un modèle cinétique global d'élaboration de l'hydrazine N_2H_4 a été établi à partir des données de la littérature. Il est régi par les réactions suivantes :



Il permet de prédire le rendement réactionnel et les produits de dégradation en fonction du rapport des concentrations initiales $[\text{NH}_3]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0$, du pH final et de la température. L'influence de ces paramètres a été étudiée systématiquement. En particulier, le rendement augmente avec :

- le rapport $R = [\text{NH}_3]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0$ car une hausse de ce dernier limite la réaction consécutive parallèle d'oxydation de l'hydrazine par la chloramine (diminution maximale du temps de contact $\text{NH}_2\text{Cl} / \text{N}_2\text{H}_4$),
- le pH final du milieu réactionnel. Cet accroissement est lié à un phénomène de catalyse basique dû à la formation d'ion NHCl^- qui réagit plus rapidement sur l'ammoniac que la chloramine. Cependant, ce résultat est atténué par une réaction d'hydrolyse de la chloramine.
- la température compte tenu des paramètres d'activation associés à chaque étape réactionnelle. Cependant, au-delà de 70 °C, les gains observés ne sont plus suffisants au regard des coûts d'investissement liés à la pression.

Un traitement numérique du système différentiel correspondant nous a permis de dégager les conditions optimales de synthèse de l'hydrazine, qui sont les suivantes :

- $T = 85\text{ °C}$
- $[\text{NaOH}]_{\text{final}} = 0,7\text{ mol.L}^{-1}$
- $R = 50$ ($[\text{NH}_3]_i = 10\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_2\text{Cl}]_i = 0,2\text{ mol.L}^{-1}$)

Dans ces conditions, le rendement final en N_2H_4 par rapport à la chloramine est de l'ordre de 70 % et le temps de séjour est de 30 s. Elles résultent d'un compromis traduisant la nécessité de parvenir à un rendement aussi grand que possible tout en maintenant une concentration suffisante en hydrazine pour limiter le coût des opérations ultérieures d'extraction.

Nous en déduisons la composition des solutions initiales et finales à l'issue des deux étapes réactionnelles à partir d'hypochlorite industrielle titrant 55° chlorométrique.

(mol.L ⁻¹)	NH ₂ Cl	N ₂ H ₄	NH ₃	NH ₂ OH	NaOH	NaCl	H ₂ O
Composition initiale	0,2	0	10	0	0,9	0,58	39,66
Composition finale	0	0,14	9,87	0,01	0,7	0,78	39,85

La détermination de la composition massique au sortir des réacteurs nous a permis de positionner le point mélange global sur les diagrammes ternaires et quaternaires, en vue de définir les conditions optimales d'extraction.

	w
--	---

N ₂ H ₄	0,005
NH ₃	0,174
NaOH	0,029
NaCl	0,047
H ₂ O	0,745

Segment extraction

La synthèse de l'hydrazine N₂H₄ par la voie Raschig nécessite un large excès d'ammoniac ($R = [\text{NH}_3]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 50$) afin de limiter la réaction parallèle d'oxydation $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{N}_2\text{H}_4$. Il en résulte une teneur en hydrazine très faible dans les liqueurs réactionnelles. De ce fait, le procédé de purification traditionnel est très complexe, il résulte de la présence d'un azéotrope positif dans le système binaire liquide-vapeur H₂O-N₂H₄ ($T_{\text{éb}} = 120\text{ °C}$; $w = 0,70$ N₂H₄).

L'innovation de cette étude repose sur la mise à profit d'une lacune de miscibilité dans les systèmes ternaire H₂O-NH₃-NaOH et quaternaire H₂O-N₂H₄-NH₃-NaOH et de l'effet de solvant de l'ammoniac, favorable à l'extraction de l'hydrazine dans la phase organique. Dans ces conditions, l'ammoniac joue à la fois le rôle de réactif puis de solvant du produit utile.

L'objectif est d'obtenir une phase organique ammoniacale quasi-anhydre de manière à éliminer au maximum les traitements ultérieurs complexes de l'azéotrope. En particulier, une évaporation de la solution en vue d'éliminer les sels, l'obtention de l'azéotrope par distillation, puis son traitement par de la soude anhydre afin d'obtenir une composition massique en N₂H₄ supérieure à 0,70, ouvrant l'accès à l'hydrazine anhydre par distillation.

En vue de délimiter la zone de démixtion, une étude systématique des équilibres solide-liquide-liquide des systèmes ternaires isobares, H₂O-N₂H₄-NaOH et H₂O-NH₃-NaOH, et quaternaire, H₂O-N₂H₄-NH₃-NaOH, a été entreprise. Compte tenu de la volatilité élevée de l'ammoniac celui-ci a été étudié sous une pression comprise entre 15 et 20 bar.

Système ternaire solide-liquide-liquide H₂O-N₂H₄-NaOH (P = 1 bar)

L'étude bibliographique montre l'existence d'une lacune de miscibilité étroite dans le ternaire, à partir de 60 °C, la surface de celle-ci augmente avec la température. L'évolution

des compositions massiques des deux liquides invariants O (phase organique) et R (phase aquause) en fonction de la température est la suivante :

Température (°C)	Composition massique de O		Composition massique de R	
	w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)	w(N ₂ H ₄)	w(NaOH)
60	0,774	0,089	0,19	0,512
70	0,909	0,032	0,067	0,676
90	0,922	0,020	0,059	0,693
100	0,927	0,024	0,057	0,703

Nous avons complété les données de la littérature en vue d'établir le diagramme polythermique correspondant. Les isothermes 10, 20 et 40 °C du diagramme ternaire H₂O-N₂H₄-NaOH ont été élaborées par Analyse Thermique Isopléthique (ATI). Cette méthode, synthétique mise au point au laboratoire permet d'obtenir rapidement les binodales. En particulier, elle a permis de tracer les courbes du liquidus NaOH. H₂O_(S).

L'analyse de l'isotherme 100 °C montre que la phase organique titre en masse d'hydrazine 0,927 mais contient encore une quantité de sels non négligeable, impropre pour des applications spatiales (w(N₂H₄) = 0,92, w(NaOH) = 0,024, w(H₂O) = 0,049). Il est donc nécessaire de réaliser toute une série de traitements onéreux afin d'obtenir un composé conforme aux spécifications requises (résine échangeuse d'ions, cristallisation fractionnée).

En conséquence, nous avons recherché une méthode d'extraction alternative et innovante en mettant à profit l'ammoniac pour entraîner sélectivement et quantitativement l'hydrazine par effet de solvant.

Ternaire solide-liquide-liquide H₂O-NH₃-NaOH (15 < P < 20 bars)

L'analyse bibliographique montre la présence d'une lacune de miscibilité étroite dans le ternaire à partir de 35 °C. En vue d'étendre la surface de la zone de démixtion, nous avons entrepris l'étude du diagramme à des températures plus élevées. De plus, pour s'affranchir de la présence du monohydrate NaOH.H₂O_(S) (T_f = 65 °C), deux sections isothermes isobares du système ternaire solide-liquide-liquide H₂O-NH₃-NaOH ont été établies respectivement à 75 et 85 °C.

En raison de la tension de vapeur élevée de l'ammoniac, un dispositif expérimental spécifique a été conçu et réalisé au laboratoire. Il se compose d'un réacteur en acier inoxydable à double enveloppe, d'un volume de 600 mL muni de hublots oblongs, pouvant supporter une pression de 100 bar. Les deux fenêtres présentent l'avantage de visualiser l'interface liquide-liquide et de faciliter les prélèvements. Ils sont effectués par pressurisation

à l'aide d'une ampoule amovible. Les bases totales puis spécifiquement NaOH, après évaporation de l'ammoniac et de l'eau, ont été dosées par acidimétrie, dans chacune des deux phases en équilibre. Six conodes correspondant aux isothermes 75 et 85 °C ont été tracées. Les points critiques K_c ont été déterminés numériquement par la méthode du diamètre généralisée. Les pressions d'équilibre enregistrées sont comprises entre 15 et 20 bar. L'évolution des compositions massiques des deux liquides invariants L_1 (phase aqueuse) et L_2 (phase organique) en fonction de la température est la suivante :

Température (°C)	Composition massique de L_2		Composition massique de L_1	
	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH
35	0,509	0,130	0,207	0,353
40	0,594	0,079	0,159	0,384
50	0,701	0,035	0,112	0,449
60	0,794	0,014	0,075	0,515
75	0,962	0,03	0,062	0,493
85	0,971	0,01	0,048	0,552

Nous observons que la zone de démixtion est beaucoup plus étendue avec une phase organique quasi-anhydre qui titre en masse d'ammoniac respectivement 0,962 et 0,971. En conséquence nous avons retenu cet intervalle de température pour étudier le comportement de l'hydrazine dans le mélange quaternaire H₂O-NH₃-N₂H₄-NaOH.

Quaternaire solide-liquide-liquide H₂O-N₂H₄-NH₃-NaOH

Les résultats montrent que l'hydrazine est bien entraînée par effet de solvant dans la phase organique. En effet, nous obtenons des taux de récupération en hydrazine de 96,6 et 97,4 % au niveau des conodes limites, correspondant respectivement aux isothermes 75 et 85 °C.

En particulier, si nous ajoutons des quantités croissantes en soude, à 85 °C, nous obtenons les taux de récupération suivants :

- 85°C, Essai 1 : $m_{\text{NaOH}} = 150 \text{ g}$ → Taux de récupération : 93,1 %
- 85°C, Essai 2 : $m_{\text{NaOH}} = 189 \text{ g}$ → Taux de récupération : 95,5 %
- 85°C, Essai 3 : $m_{\text{NaOH}} = 244 \text{ g}$ → Taux de récupération : 97,4 %

Le troisième essai donne un meilleur taux de récupération, mais nécessite une quantité plus importante de soude, ce qui augmente le coût de l'extraction. Dans le cadre d'une industrialisation, il sera indispensable de trouver un compromis entre la quantité de produit récupérée et le coût en hydroxyde de sodium.

Segment procédé

En vue de comparer cette nouvelle stratégie par rapport aux procédés antérieurs, nous avons calculé la composition des flux aux sortir de chaque opération unitaire à partir du modèle cinétique et de l'exploitation des diagrammes ternaires et quaternaires précités.

Cette nouvelle voie nous permet d'obtenir, par démixtion immédiate des solutions de synthèse brutes, une phase ammoniacale contenant la quasi-totalité de l'hydrazine avec un rapport N_2H_4/H_2O supérieure à la composition de l'azéotrope. Une distillation peu onéreuse en énergie permet de récupérer facilement l'ammoniac en tête de colonne, de la recycler en amont de la synthèse. Deux options sont possibles pour extraire l'hydrazine du mélange obtenu en pied. L'hydrazine de grade spatial peut être obtenu par :

- distillation sous pression réduite. L'hydrazine est récupérée en tête de colonne et l'azéotrope en pied est recyclé en amont des opérations de démixtion.
- passage sur une résine échangeuse d'ions puis cristallisation fractionnée à basse température pour éliminer l'eau résiduelle et le sel.

Cette nouvelle piste nous permet de s'affranchir d'une évaporation totale des volatils pour éliminer les sels suivie de multiples distillations pour séparer l'eau de la composition azéotropique. En particulier, l'élutriation des sels en continu est une opération extrêmement délicate à contrôler avec des risques d'obturations des canalisations. De plus, la voie traditionnelle nécessite un traitement de l'azéotrope suivi des opérations de purification.

Cependant, dans le cadre d'une industrialisation potentielle, il serait nécessaire de réduire encore la quantité d'eau dans la phase ammoniacale en étudiant le diagramme ternaire H_2O-NH_3-NaOH à des températures plus élevées.

Références bibliographiques

1. Abraham, R., Aubry, B.M., Cohen-Adad, R.E., Saugier-Cohen Adad, M.T. Process of preparation of anhydrous hydrazine starting from hydrazine hydrate, EP0226686 B1, 20-12-1985.
2. Aerojet General Corp. (1958). Handobook of Properties of UDMH and MMH.
3. Ambassade de France au Japon (2007). Bull. Electron. L'Ambassade Française au Japon. <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/51102.htm>.
4. Anbar, M., Yagil, G. (1962). Hydrolysis of chloramine in alkaline solution. *J Am Chem Soc* 84, 1790–1796.
5. Von Antropoff, A., Sommer, R. (1926). *Z Phys. Chem* 123, 164.
6. Aston, J.G., Janz, G.J., Rusell, K.E. (1951). The Heat Capacity, Heat of Fusion and Vaporization, Vapor Pressure, Entropy and Thermodynamic Functions of sym-Dimethylhydrazine. *J Am Chem Soc* 73, 1943–1945.
7. Aston, J.G., Wood, J.L., Zolski, T.P. (1953). Thermodynamic Properties of Unsymmetrical Dimethylhydrazine. *J Am Chem Soc* 75, 6202–6204.
8. Audrieth, L. F., Rowe, R.A. (1955). The Stability of Aqueous Chloramine Solutions. *J Am Chem Soc* 77, 4726–4728.
9. Ayres, F.D. (1945). Phase Relationships in the System Ammonia-Water-Sodium Hydroxide. *J Phys Chem* 9, 366–377.
10. Bains, M.S. (1966). Reactions of Hydrazine with Alkoxide. *Can J Chem* 44, 534–538.
11. Barhoumi, A., Snoussi, A., Ben Ezzine, N., Majbri, K., Bellagi, A. (2004). Modelling of the Thermodynamic Properties of the Ammonia/Water Mixture. *Int J Refrig.* 27, 271–283.
12. Berthet, J., Counioux, J.J. (1994). *JEEP* XX.
13. Bhatgadde, L.G., Mahapatra, S. (1989). A Different Electroless Nickel. *Prod Finish* 53, 82–87.
14. Bielinski, J., Rawdanowicz, E. (1991). Electroless Nickel Deposition with Hydrazine as Reductive Agent (in German). *Oberfl.-Surf* 32, 11.
15. Bougrine, A.-J., Tenu, R., Berthet, J., Dhenain, A., Delalu, H., Counioux, J.J. (2006). Synthesis and Extraction of Anhydrous High Purity Hydrazine (HPH) from the Hydrazine Hydrate. (Colorado, US).
16. Bray, W.C., Cuy, E.J. (1923). The oxidation of hydrazine. I. The volumetric analysis of hydrazine by the iodic acid, iodine, bromine, and hypochlorous acid methods. *J Am Chem Soc* 46, 858–875.
17. Brubaker, G.R., Geoffrey, M.M. (1988). The Fate of Hydrazine in Pure, Deoxygenated Aqueous Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. *Ind Eng Chem Res* 27, 1149–1152.
18. Burtle, J.G. (1955). Vapor Pressure-Composition Measurements on Aqueous Hydrazine Solutions. *Ind Eng Chem* 44, 1675–1676.

19. Cambroux, J., Schirmann, J.-P. Delavarenne S.Y. Process for the preparation of concentrated solutions of hydrazine hydrates, CA1091894 A1, 09-09-1976.
20. Carius (1856). Lieb Ann 99, 129.
21. Chang, E.T., Gokcen, N.A. Thermodynamic Properties of Hydrazine, UDMH, and Their Mixtures. J Phys Chem 72, 1968.
22. Chase, T.N., Watanabe, A.M. (1972). Methyldopahydrazine as an Adjunct to L-Dopa Therapy in Parkinsonism. Neurology 22, 384.
23. Chilton, C.H. (1987). Hydrazine via NH Today. Chem Eng 65, 120–123.
24. Chretien, A., Kohlmler, R., Pascal, P., Rollet, A.-P. Nouveau traité de Chimie Minérale. Paris Masson Cie E.
25. Darwich, C. (2005). Définition et modélisation d'un procédé de synthèse de la N-aminopipéridine en régime continu : Cinétique, mécanistique et extraction. Université Claude Bernard - Lyon 1.
26. Delalu, H. (1977). Contribution à l'Etude de la Synthèse de l'Hydrazine et des Hydrazines substituées asymétriques. Université Claude Bernard - Lyon 1.
27. Delalu, H., Duriche, C., Berthet, J., Le Gars, P. Procédé de synthèse de la chloramine. CA2447339 C. 31-10-2003
28. Deustschman, A.J., Bull, W.C. Process for Making Hydrazine and its Derivatives. US2803523 A. 28-10-1950.
29. Druet, J., Ringier, B.H. (1951). Hydrazine Derivatives of the Phthalazine and Pyridazine Series. Helv Chim Acta 34, 195–210.
30. El Hajj, A. (2011). Nouveau concepts d'élaboration de la pyrazolidine par la méthode Raschig et par voie indirecte, en transitant par la 1 et 2-pyrazoline, suivie d'une hydrogénation catalytique : synthèses et modélisation cinétique, équilibres entre phases et schémas de procédés. Université Claude Bernard - Lyon 1.
31. El Khatib, M. (1994). Mécanisme et modélisation des réactions intervenant au cours de la synthèse d'une hydrazine d'intérêt pharmaceutique : le N-amino3-aza bicyclo [3,3,0]octane. Université Claude Bernard - Lyon 1.
32. Elliott, L.D. (1924). The Freezing Point Curve of the System Water-Ammonia. J Phys Chem 28, 887–888.
33. Ferriol, M. (1983). Préparation de la monométhylhydrazine par application de la synthèse de Raschig. Université Claude Bernard - Lyon 1.
34. Ferriol, M. (1986). Cinétique de la réaction entre l'hydroxylamine et la monochloramine en milieu basique. Bull Soc Chim Fr 4, 507.
35. Frangieh, M.-R. (2011). Thermodynamiques des équilibres entre phases appliquée à la définition des conditions d'extraction et de purification de la N-aminopyrrolidine. Université Claude Bernard - Lyon 1.

36. Fuchs, J. (1959). The Urea-Hypochlorite Reaction. *Chem. Ztg* 83, 223–226.
37. Glasgow, G.L., Henley, J.W., Willoughby, E.W. (1974). L-alpha-methyldopa Hydrazine (Cardidopa) Combined with L-Dopa in Treatment of Parkinson's Disease. *Aust. New Zeal J Med* 4, 373–378.
38. Guidice, M. (1989). monomethylhydrazine : Elaboration par le procédé Raschig - Equilibre solide liquide du système CH_3NHNH_2 - H_2O . Université Claude Bernard - Lyon 1.
39. Guillevic, J.-L., Richon, D., Renon, H. (1985). Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binary System Water-Ammonia at 403.1, 453.1, and 503.1 K up to 7.0 MPa. *J Chem Eng Data* 30, 332–335.
40. Hieber, W., Woerner, A. (1934). Thermochemical Measurements with Complex-Forming Amines and Alcohols. *Z Elektrochem* 40, 252–256.
41. Hill, T.C.H., Sumner, J.F. (1951). *J Chem Soc* 838.
42. Hogenboom, D.L., Kargel, J.S., Consolmagno, G.J., Holden, T.C., Lee, L., Buyyounouski, M. (1997). The Ammonia-Water System and the Chemical Differentiation of Icy Satellites. *Icarus* 128, 171–180.
43. Kolthof, I.M. (1924). The volumetric analysis of hydrazine by the iodine, bromate, iodate and permanganate methods. *J Am Chem Soc* 46, 2009–2016.
44. Konowalow (1884). *Ber Deut Chem Ges* 17, 1531.
45. Labarthe, E. (2008). Nouvelle stratégie d'élaboration de la N-aminopipéridine via l'acide hydroxylamine-O-sulfonique : synthèse, modélisation cinétique, équilibres entre phases, extraction et procédés. Université Claude Bernard - Lyon 1.
46. Le, D.M. (2012). Nouvelle stratégie d'élaboration de la monométhylhydrazine via le procédé Raschig en utilisant la technologie des microréacteur : synthèse de la chloramine dans des conditions quasi-stoechiométriques et isolement en une seule étape multifonctionnelle. Université Claude Bernard - Lyon 1.
47. Lenoble, W.J. (1966). *Tetrahedron Lett*.
48. Lide, D.R. (2010). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press/Taylor and Francis. Boca Raton).
49. Mallet (1897). *Ann Chem Jour* 19, 804.
50. Marsh, W.R., Knox, B.P. (1970). *USAF Propellant Handbooks, Hydrazine Fuels* (U).
51. McBride, W.R., Henry, R.A., Skolnik, S. (1953). Potentiometric Titration of Organic Derivatives of Hydrazine with Potassium Iodate. *Anal Chem* 25, 1042–1046.
52. McCoy, R.E. (1954). Evidence for the Presence of Hydroxylamine as an Intermediate in the Decomposition of Hydrazine by Hydroxide. *J Am Chem Soc* 76, 1447–1448.
53. McMillan, J.A. (1965). Hydrazine-Water System. I. Phase-Equilibria Diagram. *J Chem Phys* 42, 160–161.

54. Meissner, H.P., Baddour, R.F. Hydrazine Purification, US3458283 A, 26-0561966.
55. Mohr, P.H., Audrieth, L.F. (1949). Hydrazine-Water System. *J Phys Colloid Chem* 53, 901–906.
56. Mollier (1908). *Zeit Ver Deut Ing* 52, 1315.
57. Othmer, D.F., Tobias, P.E. (1942). Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation. *Ind Eng Chem* 34, 693–696.
58. O'Sullivan, D. (1981). French Hydrazine Process Offers High Yields. *Chem Eng News* 59, 32.
59. Penneman, R.A., Audrieth, L.F. (1948). Quantitative Determination of Hydrazine. *Anal Chem* 20, 1058–1061.
60. Penneman, R.A., Audrieth, L.F. (1949). The Ternary System : Hydrazine-Water-Sodium Hydroxide. *J Am Chem Soc* 71, 1644–1647.
61. Perman, E.P. (1901). LXXXI.—Vapour pressure of aqueous ammonia solution. Part I. *Jour Chem Soc*, 718–725.
62. Perman, E.P. (1903). CXV.—Vapour pressure of aqueous ammonia solution. Part II. *Jour Chem Soc* 83, 1168–1184.
63. Perry, J. (1969). Session on Fuel Cells Improved Hydrazine-Air Fuel Bi-Cells. Technical Report of Army Electronics Command, Fort Monmouth, N.J. (USA).
64. Peyrot, L. (1998). Thèse. Université Claude Bernard - Lyon 1. 06-1998.
65. Pickering, S.U. (1893a). X.—The hydrate theory of solutions. Some compounds of the alkylamines and ammonia with water. *J Chem Soc* 63, 141–195.
66. Pickering, S.U. (1893b). Hydrates of Sodium, Potassium, and Lithium Hydroxides. *J Chem Soc* 63, 890–909.
67. Polak, J., Lu, C.-Y. (1975). Vapor-Liquid Equilibria in System Ammonia-Water at 14.69 and 65 Psia. *J Chem Eng Data* 33, 182–183.
68. Raoult (1874). *Ann Chim Phys* 1, 262.
69. Ravindra, R.A., Krovvidi, K.R., Khan, A.A. (1997). FTIR, Diffusivity, Selectivity and Aging Studies of Interactions of Hydrazine, Water, and hydrazine Hydrate with Ethylcellulose. *Macromolecules* 30, 3288–3292.
70. Reynolds, B.A., Thomas, A.A. (1965). A colorimetric method for the determination of hydrazine and monomethylhydrazine in blood. *Am Ind Hyg Assoc J* 26, 527–531.
71. Riley, J.P. (1953). The spectrophotometric Determination of Ammonia in Natural Waters with particular reference to sea-water. *Anal Chem Acta* 9, 575–589.
72. Rollet, A.-P., Cohen-Adad, R. (1964). Les systèmes "eau-hydroxyde alcalin." *Rev. Chim. Minérale* 1, 451–478.
73. Roscoe, Dittmar (1859). *Lieb Ann* 112, 326.

74. Ruppert, F.F. (1909). The solid Hydrates of Ammonia I. *J Am Chem Soc* **31**, 866–868.
75. Ruppert, F.F. (1910). The solid Hydrates of Ammonia II. *J Am Chem Soc* **32**, 748–749.
76. Schestakov, P. (1905). Preparation of Hydrazine from Urea. *J Russ Phys-Chem Soc* **137**.
77. Schlenk, W., Weichselfelder, T. (1915). Hydrazine. *Ber Deut Chem Ges* **48**, 669–676.
78. Schmidt, E.W. (2001). Hydrazine and its Derivatives (New York: Wiley-Interscience).
79. Schoene, D.L., Hoffmann, O.L. (1949). Maleic Hydrazide, a unique Growth Regulant. *Science* **109**, 588–590.
80. Schreinemakers (1898). *Z Phys. Chem* **25**, 305.
81. Scott, D.W., Oliver, G.D., Gross, M.E., Hubbart, W.N., Huffman, H.M. (1949). Hydrazine: Heat Capacity, Heat of Fusion and Vaporization, Vapor Pressure, Entropy and Thermodynamic Functions. *J Am Chem Soc* **71**, 2293–2297.
82. Selim, S.L., Warner, C.R. (1978). Gas Chromatographic Determination of Aqueous Trace Hydrazine and MMH by Derivatization and Gas Chromatography. *J Organomet Chem* **166**, 507–511.
83. Sims (1861). *Lieb Ann* **118**, 278.
84. Smits, A., Postma, S. (1911). Über die Verbindungen von Ammoniak und Wasser. *Z Anorg Chem* **71**, 250–253.
85. Société chimique de France, <http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/hydrazine.html>
86. Soulard, M., Bloc, F., Hatterer, A. (1981) Diagrams of existence of chloroamines and bromoamines in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2300-2310.
87. Stolle, R. (1911). Action of Hydrazine on Sodium Amide. *J Prakt Chem* **83**, 1879.
88. Tenu, R., Counioux, J.J. (1983). *Thermochim Acta* **68**, 145.
89. Tillner-Roth, R., Friend, D.G. (1998). A. Helmholtz Free Energy Formulation of the Thermodynamic Properties of the Mixture {Water + Ammonia}. *J Phys Chem Ref Data* **27**, 63–77.
90. Troyan, J.E. (1953). Properties, Production, and Uses of Hydrazine. *Ind Eng Chem* **45**, 2608–2612.
91. Uusitalo, E. (1961). Vapor-Liquid Equilibrium Data for Distillation of Dilute Aqueous Hydrazine Solutions (in Finnish). *Tek. Kem. Aikakansilehti* **18**, 635–639.
92. Vogel, A.I. (1989). *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis* (Longman Scientific & Technical).
93. Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, S.M., Churney, K.L., Nutall, R.L.. (1982). The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. *J Phys Chem Ref Data* **11**.

94. Washburn, E.W. (1928). International Critical Tables. (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y.), p. 398.
95. Weitz, Ernest, Heubaum (1933). Ber. 66B, 790.
96. Wenner, R.R., Beckman, A.O. (1932). The Quantum Yield in the Photochemical Decomposition of Gaseous Hydrazine. J Am Chem Soc 54, 2787–2797.
97. Wilson, T.A. (1925). The Total and Partial Vapor Pressures of Aqueous Ammonia Solutions. Bull. 146, 1–51.
98. Wilson, R.Q., Mink, W.H., Munger, H.P., Clegg, J.W. (1955). Dehydration of Hydrazine by Azeotropic Distillation. Am Inst Chem Eng 1, 220–224.
99. Yagil, G., Anbar, M. (1964). Formation of peroxyxynitrite by oxidation of chloramine, hydroxylamine, and nitrohydroxamate. J Inorg Nuc Chem 26, 453.